

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/006235 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:

G11B 7/24

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/008558

(22) 国際出願日:

2003年7月4日 (04.07.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-197765 2002年7月5日 (05.07.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都 新宿区 西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三好 裕子 (MIYOSHI, Hiroko) [JP/JP]; 〒317-8555 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 中野 昭夫 (NAKANO, Akio) [JP/JP]; 〒317-8555 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 土屋 勝則 (TSUCHIYA, Katsunori) [JP/JP]; 〒317-8555 茨城県 日立市 東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座一丁目10番6号 銀座ファーストビル 創英國際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FL, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/006235 A1

(54) Title: PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTORESISTIVE ELEMENT USING THE SAME

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

(57) Abstract: A photosensitive resin composition, characterized in that it comprises a binder polymer, a photopolymerizable compound having an ethylenically unsaturated bonding and a photopolymerization initiator, and provides a cured product having a glass transition temperature of 100 to 180°C. The photosensitive resin composition is used for forming a spacer layer in an optical disk having two sheets of transparent substrates arranged opposite to each other, and a recording layer and a spacer layer both arranged between the opposite faces of said transparent substrates.

(57) 要約: 互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペーサー層を形成するための感光性樹脂組成物であって、前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、硬化後のガラス転移温度が100~180°Cであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 明細書

## 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

## 技術分野

【0001】 本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント  
5 に関する。

## 背景技術

【0002】 近年のコンピューター装置技術、ソフトウェア技術、通信技術等  
をはじめとする情報技術の発展により、より多くの情報を高速に伝達することが  
可能となってきた。

【0003】 このような分野においては記録密度の高い記録媒体が必要とされ  
ており、DVD（デジタルバーサタイルディスク）が高密度記録媒体として注目  
されている。DVDについては、光源の短波長化や対物レンズの高開口化等によ  
りCD-ROMの約7倍の記録容量（4.7Gバイト）が達成されているが、今  
後は青色半導体レーザーの実用化に伴って更に記録密度を向上させ得るものと考  
えられている。また、DVD等の光ディスクの更なる高密度化を図るために、情  
報を担持するピットやグループが形成された記録層と透明樹脂からなるスペーサ  
15 一層が交互に積層された多層光ディスクの開発が進められている。

## 発明の開示

【0004】 しかしながら、従来の光ディスク、特に、多層光ディスク（記録  
20 層が複数層のものをいう。）においては、経時的に劣化してしまう問題があった。  
すなわち、光ディスクに対して環境加速試験（例えば、温度80°C、湿度85%  
R.Hで96時間保持する試験）を行うと、記録層が劣化するという不具合が生じ  
ていた。また、光ディスク基板とスペーサー層との密着不良が生ずる場合もあつ  
た。

【0005】 本発明者らは上記問題を解決することを目的として、記録層の劣  
化が記録層の酸化によるものなのか、あるいは記録層を形成させるための材料へ

5

の不純物の混入によるものなのか等、記録層の化学的变化の観点から劣化の要因を検討したところ、意外にも、劣化は、スペーサー層の熱膨張に伴う記録層の変形（物理的変化）によるものであることを見出した。また、光ディスク基板とスペーサー層との密着不良の要因を検討したところ、密着不良は、スペーサー層を形成するための樹脂の分子構造に起因することを見出した。

10

**【0006】** 本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであり、光ディスクのスペーサー層を形成するための組成物であって、読み取り用レーザに対する透明性や膜厚の均一性等、スペーサー層に求められる通常の要求特性を具備しつつ、更に、熱膨張による記録層の変形や光ディスク基板とスペーサー層との密着不良を抑制することが可能な組成物を提供することを目的とする。

15

**【0007】** 本発明者らは、上記知見に基づいて鋭意研究を重ねた結果、所定の組成を有した感光性樹脂組成物の硬化物を光ディスクのスペーサー層として用い、当該硬化物のガラス転移温度を所定の範囲内にすること、又は、当該硬化物の架橋密度を所定の範囲内にすることにより、上記目的が達成可能であることを見出し、本発明を完成させた。

20

**【0008】** すなわち、本発明は、互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペーサー層を形成するための感光性樹脂組成物であつて、前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、硬化後のガラス転移温度が100～180°Cであることを特徴とする感光性樹脂組成物を提供するものである。

25

**【0009】** 本発明の感光性樹脂組成物は、上記組成を有しており、硬化後の感光性樹脂組成物のガラス転移温度（以下「T<sub>g</sub>」という。）が100～180°Cであることから、これを用いて作製した光ディスクを、高温及び/又は高湿度下で長時間保持した場合でも硬化後の感光性樹脂組成物の熱膨張が抑制される。この結果、光ディスクの記録層の変形が抑制されるため、経時的な光ディスク、特

に、多層光ディスクの劣化という問題が生じない。

【0010】 本発明はまた、互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペーサー層を形成するための感光性樹脂組成物であって、前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含んでおり、下記数式(1)により算出される、硬化後の架橋密度が1, 100 mmol/L以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

$$\rho = E' / 3 \phi R T \quad \cdots (1)$$

〔式中、 $\rho$ は架橋密度、 $T$ は温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度に40°Cを加えた温度、 $E'$ は前記Tにおける貯蔵弾性率、 $\phi$ はフロント係数、 $R$ は気体定数、をそれぞれ示す。〕

【0011】 本発明の感光性樹脂組成物は、上記構成を採用したことにより、光ディスク基板とスペーサー層との密着不良を抑制することができるため、経時的な光ディスク、特に、多層光ディスクの劣化が生じ難い。

【0012】 またさらに、本発明は、支持体と、該支持体上に形成された上記感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメントを提供する。かかる感光性エレメントは、上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を備えており、該層の硬化物を光ディスクのスペーサー層として用いることができることから、経時的な記録層の劣化という問題が発生しないのみならず、読み取り用レーザに対する透明性や膜厚の均一性といったスペーサー層に求められる要求特性の向上を図ることもできる。

#### 図面の簡単な説明

【0013】 図1は、光ディスクの第1の態様を示す断面図である。

【0014】 図2は、光ディスクの第2の態様を示す断面図である。

【0015】 図3は、光ディスクの第3の態様を示す断面図である。

【0016】 図4は、光ディスクの第4の態様を示す断面図である。

【0017】 図5A～Eは、多層光ディスクの製造方法を概念的に示す断面図である。

【0018】 図6は、感光性樹脂組成物層中の光重合性化合物に含まれるアクリル基の紫外線照射前後における赤外吸収スペクトル変化の一例を示す図である

【0019】 図7は、硬化後の感光性樹脂組成物の動的粘弹性の測定結果の一例を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

【0020】 以下、本発明の実施の形態について説明する。

(感光性樹脂組成物)

【0021】 上述のように、本発明の感光性樹脂組成物は、互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペーサー層を形成するために用いるものである。

【0022】 図1、2、3及び4は、本発明の感光性樹脂組成物を適用可能な光ディスクを示す断面図である。図1に示す光ディスク1(単層光ディスク)は、透明基板10上に記録層12とスペーサー層14とがこの順に各一層形成されており、スペーサー層14上には透明基板10を備えている。図2に示す光ディスク1(多層光ディスク)は図1におけるスペーサー層14と透明基板10との間に記録層12を1層備えている。そして、図3に示す光ディスク1(多層光ディスク)は、透明基板10上に記録層12とスペーサー層14とがこの順に交互に各二層形成されており、スペーサー層14上には透明基板10を備えている。また、図4に示す光ディスク1(多層光ディスク)は、図3におけるスペーサー層14と透明基板10との間に記録層12を1層備えている。

【0023】 本発明の感光性樹脂組成物を用いた多層光ディスクの製造方法の

具体例としては、図 5 A～E に示す方法が挙げられる。

【0024】 すなわち、ピットを有する透明基板 10 (図 5 A) におけるピット面に、金属薄膜からなる記録層 12 を形成する (図 5 B)。次に、記録層 12 上に、本発明の感光性樹脂組成物からなるスペーサー層 14 を形成させた後に、スタンパ 16 をスペーサー層 14 に接触させることで (図 5 C)、スペーサー層 14 にピットを形成させる (図 5 D)。次いで、真空蒸着やスペッタリング等によりスペーサー層 14 上に金属薄膜からなる記録層 12 を形成させる (図 5 E)。そして、図 5 における B～E を繰り返すことで多層化させる。なお、スペーサー層 14 の形成は、記録層 12 上に感光性樹脂組成物層を積層した後、又は、記録層 12 上に積層された感光性樹脂組成物層にスタンパ 16 を接触させピットを形成した後、紫外線等の活性光線の照射により光硬化 (更に熱硬化を伴っていてもよい。) させる。

【0025】 感光性樹脂組成物の硬化後の  $T_g$  は 100～180°C であるが、本発明において「硬化」は、紫外線露光量を 100 mJ 単位で増加させるときの、増加前と増加後の硬化度をそれぞれ求めて、増加前の硬化度と比べて増加後の硬化度が 2～3% 以内の変化となる場合における増加前の露光量の紫外線を照射することによって行う。ここで、「硬化度」とは、赤外分光計を用いて、感光性樹脂組成物層中の光重合性化合物に含まれるアクリル基の面外変角振動の特性吸収である  $812 \text{ cm}^{-1}$  のピーク高さを、紫外線照射前及び後の感光性エレメントについて求め、この高さの比から算出したものをいう。また、本発明において「 $T_g$ 」とは、後述の動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度をいう。

【0026】 なお、上記  $T_g$  は、DMA (Dynamic Mechanical Analysis) を用いて測定したものであるが、TMA (Thermomechanical Analysis) を用いて測定した場合の  $T_g$  は 80～160°C になる。TMA を用いた場合の「 $T_g$ 」とは、上記のようにして硬化させた硬化膜を 4 mm × 20 mm に切り取り、TMA (TM

A-120、セイコー電子製) を用いて、温度領域0~200°C、昇温速度5°C/分の条件で、荷重3g、引張りモードにより測定したものをいう。「TMA」とは、物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、非振動的な荷重を加えてその物質の変形を温度の関数として測定する方法であり、TMAで得られた曲線の傾きは、熱膨張率の大小に対応するため、その傾きの変化からTgを求めることができる。

【0027】 感光性樹脂組成物の硬化後のTgが、100°C未満である場合は、高温条件下において硬化物の熱膨張がみられたり、読み取りレーザ光による温度上昇で局所的な硬化物の熱膨張がみられる等の不具合を生じる。Tgが180°Cを超す場合は、硬化物の柔軟性が不充分となり、光ディスクの透明基板や他の層との密着性が劣る。感光性樹脂組成物層の硬化後のTgは110~170°Cであることが好ましく、120~160°Cであることがより好ましい。

【0028】 感光性樹脂組成物の硬化後のTgを上記好適範囲とする方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

(i) バインダーポリマーを構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル等の脂環基を有する化合物を使用する方法。

(ii) 感光性樹脂組成物の架橋密度を高める方法。

【0029】 また、感光性樹脂組成物の硬化後の架橋密度は1, 100 mm<sup>0</sup>1/L以上であるが、本発明において「架橋密度」とは、文献(Ogata et al., J. Appl. Polym. Sci., 48, 583(1993))に記載の下記式(1)を用いて算出したものをいう。

$$\rho = E' / 3 \phi R T \quad \dots (1)$$

上記(1)式はゴム状態式と呼ばれるものである。上記(1)式中、 $\rho$ は架橋密度、Tは温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度に40°Cを加えた温度、E'は上記Tにおける貯蔵弾性率、 $\phi$ はフロント係数、Rは気体定数、をそれぞれ示す。なお、上記(1)式中のE'、 $\phi$ 及びTの定義は

、文献 (Murayama. et al., J. Polym. Sci., A-2, 8, 437 (1970)) の記載に基づいており、フロント係数  $\phi$  は 1 である。

【0030】 ここで、貯蔵弾性率とは、動的粘弾性測定機 (DMA (Dynamic Mechanical Analysis) RSA-II 粘弾性アナライザ、Rhomotorics 社製) を用いて、以下に示す条件及びチャック間距離 20 mm、試験周波数 1 Hz、温度領域 0 ~ 200 °C、昇温速度 5 °C/分、引張りモードの条件で測定したものをいう。

Options : Auto Tension Adjustment

Mode : Static Force Tracking Dynamic Force

Auto Tension Direction : Tension

Initial Static Force : 70g

そして、上記測定結果から T 及び E' を求めて、これらの値を上記 (1) 式に代入することにより、架橋密度が算出される。なお、測定用サンプルとしては、高圧水銀灯ランプを有する大型 UV 照射機 (オーク社製、QRM-2317-F-00) を用いて、感光性樹脂組成物層に 2 J/cm<sup>2</sup> の紫外線照射を行い、硬化膜を 6 mm × 35 mm に切り取ったものを用いる。

【0031】 感光性樹脂組成物の硬化後の架橋密度が 1, 100 mmol/L 未満である場合には、光ディスク基板との密着不良をもたらすといった不具合を生ずる。架橋密度が 8, 000 mmol/L を越す場合には、感光性樹脂組成物の硬化収縮が大きくなり光ディスク基板が歪むといった不具合を生ずることがある。感光性樹脂組成物の硬化後の架橋密度は、1, 100 ~ 8, 000 mmol/L であることが好ましく、2000 ~ 7500 mmol/L であることがより好ましく、2, 500 ~ 7, 000 mmol/L であることが更に好ましく、3, 000 ~ 6, 000 mmol/L であることが特に好ましい。

【0032】 感光性樹脂組成物の硬化後の架橋密度を上記好適範囲とする方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

(i) 感光性樹脂組成物中のエチレン性不飽和結合の割合を高める方法。

(ii) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物として、分子量の小さな化合物を使用する方法。

(iii) 側鎖に二重結合を有するポリマーを使用する方法。

【0033】 本発明の感光性樹脂組成物は、硬化後の  $T_g$  が  $100 \sim 180^\circ\text{C}$  5 であり、かつ、硬化後の架橋密度が  $1, 100 \text{ mm} \cdot \text{mol/L}$  以上であると、硬化物の熱膨張が抑制されて経時での記録層の劣化を防止できるとともに、光ディスク基板とスペーサー層との密着性が優れるようになる。

(バインダーポリマー)

【0034】 バインダーポリマー（以下「(A) 成分」という場合がある。）と 10 して特に好適なものは、芳香族ポリカーボネート、側鎖に二重結合を有するポリマーであり、これらは単独又は組み合わせて用いることができる。また、感光性樹脂組成物の硬化後の  $T_g$  が  $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 、及び／又は、硬化後の架橋密度が  $1, 100 \text{ mm} \cdot \text{mol/L}$  以上になるように、バインダーポリマーを選択することが好ましい。バインダーポリマーは、更に、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂 15 、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂を含むことができる。この場合においても、 $T_g$  及び／又は架橋密度が上記範囲内になるように調製することが望ましい。

【0035】 バインダーポリマーの重量平均分子量は、 $10, 000$  以上であることが好ましく、 $10, 000 \sim 300, 000$  であることがより好ましく、 20  $20, 000 \sim 100, 000$  であることが更に好ましく、 $40, 000 \sim 60, 000$  であることが特に好ましい。重量平均分子量が、 $10, 000$  未満では成膜性に劣る傾向があり、 $300, 000$  を越えると溶剤及びモノマーへの溶解性及び相溶性が低下し取り扱いが困難になる傾向がある。特に、バインダーポリマーが芳香族ポリカーボネートである場合には、重量平均分子量を上記好適範囲 25 とすることが望ましい。なお、本発明において重量平均分子量とは、ゲルパーセーションクロマトグラフィー (G P C) による標準ポリスチレンを用いた検量

線により換算した重量平均分子量をいう。

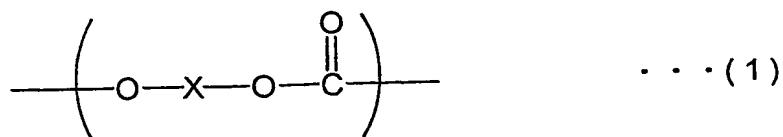
(芳香族ポリカーボネート)

【0036】 バインダーポリマーたる芳香族ポリカーボネートは、下記一般式

(1) で表される繰り返し単位を有するポリマーであることが好ましい。

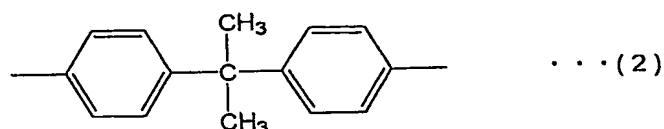
5

【化5】



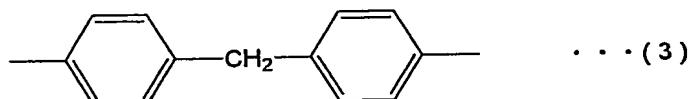
[式中、Xは、下記式(2)で表される二価基、下記式(3)で表される二価基又は下記式(4)で表される二価基を示す。]

【化6】

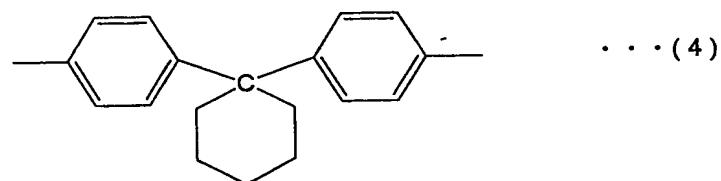


10

【化7】



【化8】



15

【0037】 上記式(2)、(3)及び(4)で表される二価基のそれぞれに、2つのヒドロキシル基が結合した化合物は、それぞれ、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールZと呼ばれる化合物であるため、バインダーポリマーとして特に好適な芳香族ポリカーボネートは、ビスフェノールA系ポリカーボネート、ビスフェノールF系ポリカーボネート、ビスフェノールZ系ポリカ

一ポネートである。

【0038】 上記一般式(1)で表される繰り返し単位は、分子中に40～1500単位含まれることが好ましい。芳香族ポリカーボネートは、上記一般式(1)を含むものであれば、これ以外の繰り返し単位を含んでいてもよく、また、上記式(2)～(4)で表される二価基の少なくとも1つを有していればよい。なお、一般式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を更に含む場合や、一般式(1)で表される繰り返し単位を複数種類含む場合には、これらの繰り返し単位は、ランダム鎖を構成していても、ブロック鎖を構成していてもよい。

5

10 (側鎖に二重結合を有するポリマー)

【0039】 バインダーポリマーたる、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーは、

カルボキシル基を有するポリマーに、エチレン性不飽和結合とヒドロキシル基とを有するヒドロキシルモノマー及びエチレン性不飽和結合とグリシジル基とを有するグリシジルモノマーからなる群より選ばれる少なくとも一つのモノマーを、反応させてなるポリマー(以下「エチレン性不飽和結合を有するポリマー1」という。)、

及び/又は

ヒドロキシル基を有するポリマーに、エチレン性不飽和結合とグリシジル基とを有するグリシジルモノマー及びエチレン性不飽和結合とイソシアネート基とを有するイソシアネートモノマーからなる群より選ばれる少なくとも一つのモノマーを、反応させてなるポリマー(以下「エチレン性不飽和結合を有するポリマー2」という。)、であることが好ましい。

20

【0040】 エチレン性不飽和結合を有するポリマー1は、カルボキシル基を有するポリマーのカルボキシル基と、ヒドロキシルモノマーのヒドロキシル基及び/又はグリシジルモノマーのグリシジル基との反応により生じたポリマーであ

25

り、エチレン性不飽和結合がエステル結合及び／又はエーテル結合を介して側鎖に導入されたポリマーである。

【0041】 エチレン性不飽和結合を有するポリマー2は、ヒドロキシル基を有するポリマーのヒドロキシル基と、グリシジルモノマーのグリシジル基及び／又はイソシアネートモノマーのイソシアネート基との反応により生じたポリマーであり、エチレン性不飽和結合がエーテル結合及び／又はウレタン結合を介して側鎖に導入されたポリマーである。

【0042】 エチレン性不飽和結合を有するポリマー1の合成に用いられるカルボキシル基を有するポリマーとしては、

カルボキシル基を有するカルボキシルモノマーと、該カルボキシルモノマーと共重合可能な共重合モノマーとの共重合体（以下「カルボキシルポリマー1」という。）、

フェノキシ樹脂と多塩基酸化合物とを縮合させたポリマー（以下「カルボキシルポリマー2」という。）、及び

ヒドロキシルモノマーをモノマー単位として含むヒドロキシルポリマーと、多塩基酸化合物とを縮合させたポリマー（以下「カルボキシルポリマー3」という。）、からなる群より選ばれる少なくとも一つのポリマーであることが好ましい。

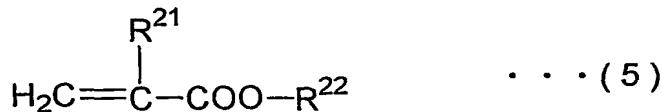
【0043】 エチレン性不飽和結合を有するポリマー2の合成に用いられるヒドロキシル基を有するポリマーとしては、ヒドロキシルモノマーと該ヒドロキシルモノマーと共重合可能な共重合モノマーとの共重合体及び／又はフェノキシ樹脂であることが好ましい。

【0044】 カルボキシルポリマー1の合成に用いられるカルボキシルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -ブロモ（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -クロル（メタ）アクリル酸、 $\beta$ -フリル（メタ）アクリル酸、 $\beta$ -ステリル（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、

5 フマル酸、ケイ皮酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。これらのなかでは、(メタ)アクリル酸が特に好ましい。上記カルボキシルモノマーは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。なお、本発明において(メタ)アクリルとはアクリル又はメタクリルを意味し、これと同様に(メタ)アクリレートとはアクリレート又は(メタ)アクリレートを意味する。

10 【0045】カルボキシルポリマー1又はエチレン性不飽和結合を有するポリマー2の合成に用いられる共重合モノマーとしては、下記一般式(5)で表される(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル及び(メタ)アクリル酸シクロアルケニルエステルからなる群より選ばれる少なくとも一つの(メタ)アクリル酸エステルであることが好ましい。

【化9】



15 式中、R<sup>21</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>22</sup>は炭素数1～12のアルキル基を示す。R<sup>22</sup>は直鎖状の構造でもよく、枝分かれ構造でもよく、環状構造を有していてもよい。

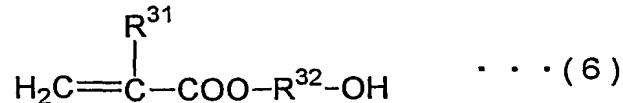
20 【0046】(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸プロピルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステルが挙げられる。(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルとしては、イソボルニル(メタ)アクリレートが例示できる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。特に、(メタ)アクリル酸

アルキルエステルと(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルとを組み合わせて使用することが好ましい。

【0047】カルボキシポリマー2又はエチレン性不飽和結合を有するポリマー2の合成に用いられるフェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの重合により得られるポリヒドロキシポリエーテルが挙げられる。フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、10,000~100,000が好ましい。なお、ポリヒドロキシポリエーテルにおけるビスフェノールA単位とエピクロロヒドリン単位のそれぞれの繰り返し単位は、ランダム鎖を構成しても、プロック鎖を構成してもよい。

【0048】エチレン性不飽和結合を有するポリマー1又は2の合成に用いられるヒドロキシルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが挙げられ、係る化合物は、例えば、下記一般式(6)で表すことができる。

【化10】

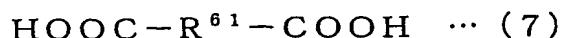


式中、R<sup>31</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>32</sup>は炭素数1~12のアルキレン基を示す。なお、R<sup>32</sup>は直鎖状の構造でもよく、枝分かれ構造でもよく、環状構造を有してもよい。R<sup>32</sup>としては、炭素数1~6のアルキレン基が好ましい。ヒドロキシルモノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0049】また、カルボキシルポリマー3の合成に用いられるヒドロキシルポリマー、又はエチレン性不飽和結合を有するポリマー2の合成に用いられるヒドロキシル基を有するポリマーにおいては、上記ヒドロキシルモノマーをモノマー単位として用いることができる。上記ヒドロキシルポリマー又はヒドロキシル基を有するポリマーとしては、例えば、ヒドロキシルモノマーと(メタ)アクリ

ル酸エステルとの共重合体が挙げられる。なお、共重合体を構成する繰り返し単位は、ランダム鎖であってもブロック鎖であってもよい。

【0050】 カルボキシポリマー2又は3の合成に用いられる多塩基酸化合物としては、多塩基酸又はその酸無水物が挙げられる。多塩基酸としては、例えば、ジカルボン酸化合物、トリカルボン酸化合物、テトラカルボン酸化合物が挙げられ、下記一般式(7)で表されるジカルボン酸化合物が好ましい。



多塩基酸の酸無水物としては、上記多塩基酸に対応する酸無水物が挙げられ、上記一般式(7)で表されるジカルボン酸化合物の酸無水物が好ましい。

【0051】 したがって、カルボキシルポリマー2は、フェノキシ樹脂と多塩基酸との縮合で生じたポリマー、及び/又は、フェノキシ樹脂と多塩基酸の酸無水物との開環縮合で生じたポリマーを意味する。かかるポリマーは、上記反応に基づくエステル結合と、フェノキシ樹脂に基づくエーテル結合を有する。また、カルボキシルポリマー3は、ヒドロキシルポリマーと多塩基酸との縮合で生じたポリマー、及び/又は、ヒドロキシルポリマーと多塩基酸の酸無水物との開環縮合で生じたポリマーを意味する。かかるポリマーは、上記反応に基づくエステル結合を有する。

【0052】 上記一般式(7)中、 $\text{R}^{61}$ は炭素数1~18の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、炭素数2~10の直鎖又は分岐のアルキレン基が好ましく、炭素数2~6の直鎖又は分岐のアルキレン基がより好ましい。かかるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ジメチルメチレン、ジエチルメチレン、プロピレン、メチルエチレン、エチルエチレン、プロピルエチレン、イソプロピルエチレン、メチルペンタエチレン、エチルヘキサメチレン、ジメチルエチレン、メチルトリエチレン、ジメチルトリメチレン、オクタデシルメチレン等が挙げられる。

【0053】 エチレン性不飽和結合を有するポリマー1又は2の合成に用いられるグリシジルモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、1, 2-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物等が例示でき、なかでも、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。

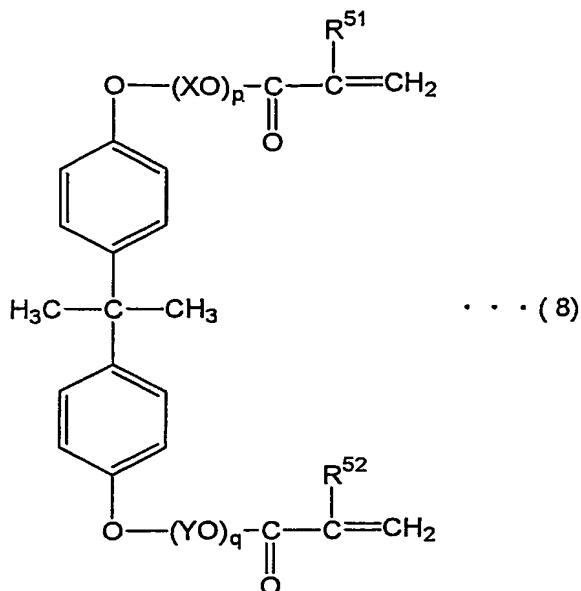
【0054】 エチレン性不飽和結合を有するポリマー2の合成に用いられるイソシアネートモノマーとしては、例えば、イソシアネートアルキル（メタ）アクリレート等の脂肪族イソシアネート不飽和化合物が挙げられる。イソシアネートアルキル（メタ）アクリレートとしては、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、イソシアネートメチル（メタ）アクリレート、イソシアネートプロピル（メタ）アクリレート等が例示でき、なかでも、イソシアネートエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

（光重合性化合物）

【0055】 感光性樹脂組成物におけるエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物（以下、単に「光重合性化合物」又は「(B) 成分」という。）は、単独又は複数の光重合性化合物から構成される。

【0056】 光重合性化合物は、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましく、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物は、下記一般式（8）で表される化合物であることが好ましい。

## 【化11】



【0057】 上記一般式(8)中、R<sup>51</sup>及びR<sup>52</sup>は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。また、X及びYはそれぞれ独立に炭素数2～6のアルキレン基を示すが、それぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であることが好ましく、いずれもエチレン基であることが好ましい。

5

【0058】 上記一般式(8)中、p及びqはp+q=4～40となるように選ばれる正の整数であり、6～34であることが好ましく、8～30であることがより好ましく、8～28であることが更に好ましく、8～20であることが特に好ましく、8～16であることが極めて好ましく、8～12であることが最も好ましい。p+qが4未満では、バインダーポリマー((A)成分)との相溶性が低下する傾向があり、p+qが40を超えると親水性が増加し硬化膜の吸水率が高くなる傾向がある。

10

【0059】 なお、一般式(8)中の芳香環は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基、フェナシル基、アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ

基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、水酸基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、炭素数が2～11のカルボキシアルキル基、炭素数が2～11のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルコキカルボニル基、炭素数2～10のアルキルカルボニル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のN-アルキルカルバモイル基、複素環を含む基、これらの置換基で置換されたアリール基等が挙げられる。上記置換基は、縮合環を形成していくてもよく、また、これらの置換基中の水素原子がハロゲン原子等の上記置換基などに置換されていてもよい。また、置換基の数がそれぞれ2以上の場合、2以上の置換基はそれぞれ同一でも相違していくてもよい。

【0060】 一般式(8)で表される化合物としては、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリブロトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられ、これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0061】 2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘプタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシオクタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロ

キシノナエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシウンデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシドデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシトリデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシテトラデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシヘキサデカエトキシ) フェニル) プロパン等が挙げられる。

【0062】 2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシペンタエトキシ) フェニル) プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株) 製、製品名) として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパンは、BPE-1300(新中村化学工業(株) 製、製品名) として商業的に入手可能である。

【0063】 2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシポリプロポキシ) フェニル) プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシジプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシトリプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシテトラプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシペンタプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシヘキサプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシヘプタプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシオクタプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシノナプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシデカプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ) アクリロキシウンデカプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-

1-ビス(4-((メタ)アクリロキシドデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサデカプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

【0064】 2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

【0065】 ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物としては、その誘導体も使用でき、かかる誘導体としては、ビスフェノールA-ジエポキシ(DGEBA)にアクリル酸を付加させた化合物が挙げられ、例えば、ビスコート#540(大阪有機化学工業(株)製、製品名)として商業的に入手可能である。

【0066】 光重合性化合物として用いることができる、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物以外の光重合性化合物としては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート；ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート；多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させで得られる化合物；分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー；ノニルフェニルジオキシレン(メタ)アクリレート； $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル

— $\beta'$ —(メタ)アクリロイルオキシエチル—オーフタレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、EO変性ノニルフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートは、感光性樹脂組成物の硬化後の高Tg化に好適である。

【0067】多価アルコールに $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0068】本発明の感光性樹脂組成物においては、光重合性化合物には、上記した光重合性化合物を2種類以上組み合わせて用いることが好ましい。光重合性化合物の組み合わせとしては、3官能以上の光重合性化合物と1又は2官能の光重合性化合物との組み合わせが好ましい。3官能以上の光重合性化合物を含有させることにより、硬化後の感光性樹脂組成物のTgが良好な範囲(100~180°C)にすることができる。また、硬化後の収縮率の観点からは、光重合性化合物には、アクリレート系の光重合性化合物を含むことが好ましい。

(光重合開始剤)

【0069】 感光性樹脂組成物における光重合開始剤（以下「(C) 成分」という場合がある。）は上記光重合性化合物を重合可能なものであればよく、特に制限されないが、紫外線又は可視光線により遊離ラジカルを生成する光開始剤が好ましい。

5 【0070】 かかる光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、N, N' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N, N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 651）、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のキサントン類、あるいはヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 184）、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ビトロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製、ダロキュア 1116）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製、ダロキュア 1173）、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

20 【0071】 光重合開始剤としては、相溶性に優れ低黄変性であることから、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好ましく、かかる化合物は、IRGACURE 184（チバスペシャルティケミカルズ（株）製、製品名）として商業的に入手可能である。

25 (感光性樹脂組成物の組成)

【0072】 (A)、(B) 及び (C) 成分は以下の配合となるように含有させ  
ることが好ましい。すなわち、(A) 成分の配合量は、(A) 成分及び (B) 成分  
の総量 100 重量部に対して、30～90 重量部とすることが好ましく、45～  
70 重量部とすることがより好ましい。(A) 成分の配合量が (A) 成分及び (B)  
5 (B) 成分の総量 100 重量部に対して 30 重量部未満であると、硬化物が脆くなり  
、感光性エレメントを形成する際の塗膜性が悪くなる傾向がある。また、90 重  
量部を超えると、光感度が低下する傾向がある。

【0073】 (B) 成分の配合量は、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 重  
量部に対して、10～70 重量部とすることが好ましく、30～55 重量部とす  
10 ることがより好ましい。(B) 成分の配合量が (A) 成分及び (B) 成分の総量 1  
00 重量部に対して 10 重量部未満であると、光感度が低下する傾向があり、7  
0 重量部を超えると、硬化物が脆くなり、感光性エレメントを形成する際の塗膜  
性が悪くなる傾向がある。

【0074】 (C) 成分の配合量は、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 重  
量部に対して 0.1～20 重量部であることが好ましく、0.2～10 重量部で  
15 あることがより好ましい。(C) 成分の配合量が (A) 成分及び (B) 成分の総量  
100 重量部に対して 0.1 重量部未満であると、光感度が低下する傾向があり  
、20 重量部を超えると、露光の際に組成物の表面での吸収が増大して、内部の  
光硬化が不充分となる傾向がある。

20 (その他添加成分)

【0075】 (A)、(B) 及び (C) 成分以外の成分として、必要に応じて、  
分子内に少なくとも 1 つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性  
化合物（オキセタン化合物等）、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染  
料、トリブロモフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤  
25 、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡  
剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、

香料、イメージング剤、熱架橋剤等を、(A) 成分及び(B) 成分の総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

(感光性エレメント)

【0076】 本発明の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成された上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とするものであり、感光性樹脂組成物層上には、該層を被覆する保護フィルムを更に備えていてもよい。

【0077】 感光性樹脂組成物層は、上述した感光性樹脂組成物を、必要に応じてメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分25~70重量%程度の溶液とした後に、かかる溶液をロールコーダ、コンマコータ、グラビアコーダ、エアナイフコーダ、ダイコーダ、バーコーダ等の公知の方法で、支持体上に塗布した後に、乾燥することにより形成させることができる。

【0078】 乾燥は、70~150°C、5~30分程度で行うことができ、また、感光性樹脂組成物層中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する観点から、2重量%以下とすることが好ましい。なお、感光性エレメントが保護フィルムを備える場合、上記有機溶剤溶液の乾燥後に、形成された感光性樹脂組成物層上に保護フィルムを被覆することが好ましい。

【0079】 支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリイミド等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができ、保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができ。これらの重合体フィルムの厚さは、1~100μmとすることが好ましい。

保護フィルムとしては、感光性樹脂組成物層と支持体との接着力よりも、感光性樹脂組成物層と保護フィルムとの接着力が小さいものであることが好ましく、また、低フィッショアイのフィルムであることが好ましい。

【0080】 感光性エレメントにおける感光性樹脂組成物層の厚さは、乾燥後の厚さで1～100μm程度であることが好ましい。このときの膜厚精度としては、乾燥後の感光性樹脂組成物層の膜厚を基準として、±2μmであることが好ましく、±1.0μmであることがより好ましく、±0.5μmであることが特に好ましい。膜厚精度が±2μmの範囲外であると、基板上に均一に感光性樹脂組成物層が積層されず、光ディスクにおけるスペーサー層の膜厚が均一でなくなり、光ディスクからの情報読み出しの精度が低下し、また、光ディスクの製造歩留まりが低くなる傾向がある。なお、本発明において、膜厚精度とは、感光性樹脂組成物層の硬化後の膜厚を基準としてその差をとったものであり、フィルム幅方向(340mm)に、20mm間隔で17点測定を行った平均をいう。

【0081】 感光性樹脂組成物層の、硬化後の吸水率は、2%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがより好ましく、1%以下であることが更に好ましい。吸水率が2%を超えると、高温条件下で感光性樹脂組成物層が熱膨張する場合があり、光ディスクに用いた際に記録層の変形を引き起こす可能性がある。なお、本発明において吸水率とは、硬化させた感光性エレメントを5cm×5cmのサイズに切り取り、支持体或いは更に保護フィルムを除去した後、23±2°Cの精製水に24±1時間浸水させた後の硬化膜の重量と、浸水させる前の硬化膜の重量との差から式  $(M_2 - M_1) / M_1 \times 100$  (%) によって求められるものである。

【0082】 また、感光性樹脂組成物層の硬化後の光透過率は、波長405nmの光に対して85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが更に好ましい。光透過率が85%未満であると、光ディスクに用いた際、レーザーによる記録層の情報の読み出し精度が低下

する傾向がある。なお、本発明において光透過率とは、透明基板に感光性樹脂組成物層を圧着して感光性樹脂組成物層（厚さ 20  $\mu$ m）を硬化させた基板と、感光性樹脂組成物層を備えていない基板との光透過率（光の波長 405 nm）の差から求められるものである。

5 【0083】 更に、感光性樹脂組成物層の硬化後の屈折率は、光ディスクを構成する透明基材と同様の屈折率であることが好ましく、その値は 1.5 程度が好ましい。なお、上記屈折率は、感光性樹脂組成物層の硬化物を備えたガラス基板をサンプルとして、波長 633 nm の光に対して得られた上記硬化物の屈折率を意味する。

10 【0084】 また、感光性樹脂組成物層の硬化後の複屈折率は、波長 633 nm の光に対して 30 nm 以下であることが好ましく、20 nm 以下であることがより好ましく、15 nm 以下であることが更に好ましい。複屈折率が 30 nm を超える場合、再生光の円偏光を橢円偏光にして光量を低下させ、光ディスクの読み出し精度が低下する傾向がある。

15 【0085】 感光性エレメントは、例えば、シート状、又は保護フィルムを介在させた上で円筒状の巻芯にロール状に巻き取って保管することができる。巻芯としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル-バジエン-スチレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。ロール状に巻き取る際、支持体が外側になるように巻き取ることが好ましい。更に、ロール状に巻き取った感光性エレメントの端面には、端面保護の見地から端面セパレータを設置する方が好ましく、耐エッジフェュージョンの見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法としては、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。

20 【0086】 光ディスクを製造するために、感光性エレメントを透明基板（光ディスク基板）あるいは記録層上に積層する方法としては以下の方法が挙げられ

る。

【0087】 先ず、感光性エレメントに保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去して、感光性樹脂組成物層を20～130°C程度に加熱しながら、0.1～1 MPa程度(1～10 kgf/cm<sup>2</sup>程度)の圧力で透明基板(ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチル等)に圧着(支持体を介して圧着)して、感光性樹脂組成物層を透明基板上に積層する。積層は、減圧下で行うことも可能であり、積層される表面は特に制限はない。

【0088】 支持体を除去した後、積層が完了した感光性樹脂組成物層に対して、ピットや溝が切られている金型(スタンパ)を0.1～1 MPa程度(1～10 kgf/cm<sup>2</sup>程度)の圧力で圧着する。このとき減圧下で圧着することも可能である。金型圧着後、活性光線を感光性樹脂組成物層に照射することで、ピットや溝を有する感光性樹脂組成物層の硬化物が形成される。活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光などを放射するものが用いられる。

【0089】 また、本発明の感光性樹脂組成物は光ディスクにおけるスペーサー層だけでなく、その他の透明性が必要とされる保護膜やスペーサー層としても有用である。これらの用途としては、例えば、光ディスク用の保護膜、太陽電池セル等の被着体の表面/裏面に貼り合わせる保護膜等が例示できる。太陽電池のエネルギー効率の悪化を抑えつつ環境耐性に優れる感光性樹脂組成物を提供するためには、波長800 nmの光に対する光透過率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが特に好ましい。

#### 【実施例】

【0090】 以下、本発明の好適な実施例について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【感光性樹脂組成物の調製】

## (調製例 1 ~ 5 及び調製例 11 ~ 21)

【0091】 表1に示す成分を混合し溶液を得た。なお調製例1~5で得られた溶液をそれぞれ溶液1~5とする。また、表2及び3に示す成分を混合し溶液を得た。なお調製例11~21で得られた溶液をそれぞれ溶液11~21とする

5

【表1】

組成		配合量 (g)				
		調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5
(A) 成分	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、イソポリニルメタクリレートを重量比20:60:20の割合で共重合させ、2-ヒドロキエチルメタクリレートを縮合させた。重量平均分子量:3万、分散度:6.8の共重合体をメチルエチルケトン/トルエン(6/4、重量比)に不揮発分50%となるように溶解させたもの	120(固形分60)	—	—	—	—
	メタクリル酸、メタクリル酸メチルを重量比13:87の割合で共重合させ、2-ヒドロキエチルメタクリレートを縮合させた。重量平均分子量:1万5千、分散度:3.6の共重合体をメチルエチルケトン/トルエン(5/5、重量比)に不揮発分50%となるように溶解させたもの	—	120(固形分60)	120(固形分60)	—	—
	重量平均分子量が5万の芳香族ポリカーボネート(ビスフェノールZ型)樹脂をトルエンに不揮発分30%となるように溶解させたもの	—	—	—	167(固形分50)	—
	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、ジメチルアミノエチルメタクリレートを重量比4.5:94.5:1.0の割合で共重合させ、重量平均分子量:7万5千、分散度:2.5の共重合体をトルエン/プロピレングリコールモノメチルエーテル(6/4、重量比)に不揮発分40%となるように溶解させたもの	—	—	—	—	112.5(固形分45)
(C) 成分	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	6	6	6	6	—
	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン	—	—	—	—	6
溶剤	メチルエチルケトン	15	15	15	15	15

【表2】

組成		配合量 (g)				
		調製例 11	調製例 12	調製例 13	調製例 14	調製例 15
(A) 成分	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、イソボルニルメタクリレートを重量比14:50:36の割合で共重合させ、2-ヒドロキエチルメタクリレートを縮合させた、重量平均分子量:3万5千、分散度:6.8の共重合体をメチルエチルケトン/トルエン(6/4、重量比)に不揮発分50%になるように溶解させたもの	120(固 形分60)	—	—	—	—
	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、イソボルニルメタクリレートを重量比14:50:36の割合で共重合させ、2-ヒドロキエチルメタクリレートを縮合させた、重量平均分子量:6万5千、分散度:4.2の共重合体をメチルエチルケトン/トルエン(6/4、重量比)に不揮発分50%になるように溶解させたもの	—	120(固 形分60)	—	—	—
	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、イソボルニルメタクリレートを重量比15.5:48.5:36の割合で共重合させ、2-ヒドロキエチルメタクリレートを縮合させた、重量平均分子量:6万5千、分散度:4の共重合体をメチルエチルケトン/トルエン(6/4、重量比)に不揮発分50%になるように溶解させたもの	—	—	120(固 形分60)	—	—
	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、イソボルニルメタクリレートを重量比7:57:36の割合で共重合させ、2-ヒドロキエチルメタクリレートを縮合させた、重量平均分子量:6万5千、分散度:3.9の共重合体をメチルエチルケトン/トルエン(6/4、重量比)に不揮発分50%になるように溶解させたもの	—	—	—	120(固 形分60)	—
	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、ジメチルアミノエチルメタクリレートを重量比4.5:94.5:1.0の割合で共重合させ、重量平均分子量:7万5千、分散度:2.5の共重合体をトルエン/プロピレン/グリコールモノメチルエーテル(6/4、重量比)に不揮発分40%になるように溶解させたもの	—	—	—	—	112.5 (固形分 45)
(C) 成分	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	6	6	6	6	—
	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オ	—	—	—	—	6
溶剤	メチルエチルケトン	15	15	15	15	15

【表3】

組成		配合量 (g)					
		調製例 16	調製例 17	調製例 18	調製例 19	調製例 20	調製例 21
(A) 成分	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、イソボルニルメタクリレートを重量比14:50:36の割合で共重合させた共重合体のカルボキシル基に、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させた共重合体(重量平均分子量:3万、分散度:6.8)をメチルエチルケトン/トルエン(6/4、重量比)に不揮発分50%になるように溶解させたもの	120(固形分60)	—	—	—	—	—
	メタクリル酸、メタクリル酸メチルを重量比13:87の割合で共重合させた共重合体のカルボキシル基に、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させた共重合体(重量平均分子量:1万5千、分散度:3.6)をメチルエチルケトン/トルエン(5/5、重量比)に不揮発分50%になるように溶解させたもの	—	120(固形分60)	120(固形分60)	—	—	—
	フェノキシ樹脂をシクロヘキサン/トルエン(177/96、重量比)に溶解し、イソシアネートエチルメタクリレートを附加させたポリマー(重量平均分子量:6万、分散度:4.1)を不揮発分33%になるように調製したもの	—	—	—	182(固形分60)	—	—
	重量平均分子量が5万の芳香族ポリカーボネート(ビスフェノールZ型)樹脂をトルエンに不揮発分30%になるように溶解させたもの	—	—	—	—	167(固形分50)	167(固形分50)
(C) 成分	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	6	6	6	6	6	6
	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン	—	—	—	—	—	—
溶剤	メチルエチルケトン	15	15	15	15	15	15

(実施例1～4及び11～19並びに比較例1及び11～12)

【0092】 調製例1～5で得られた溶液1～5に、表4に示す成分を溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。また、調製例11～15で得られた溶液11～15に、表5に示す成分を溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。更に、調製例16～21で得られた溶液16～21に、表6に示す成分を溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

5

【表4】

組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
調製例で得られた溶液		溶液1	溶液2	溶液3	溶液4	溶液5
(B)成分 (単位:g)	HD-N <sup>*1</sup>	16	16	16	25	—
	DPHA <sup>*2</sup>	12	12	12	—	—
	ATMPT <sup>*3</sup>	—	—	—	25	—
	ビスコート#540 <sup>*4</sup>	12	12	—	—	—
	BPE-10 <sup>*5</sup>	—	—	12	—	20
	TMCH-5 <sup>*6</sup>	—	—	—	—	35

【表5】

組成		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 11
調製例で得られた溶液		溶液 11	溶液 12	溶液 13	溶液 14	溶液 15
(B)成分 (単位:g)	HD-N <sup>*1</sup>	16	16	16	16	—
	DPHA <sup>*2</sup>	12	12	12	12	—
	ATMPT <sup>*3</sup>	—	—	—	—	—
	ビスコート#540 <sup>*4</sup>	12	12	12	12	—
	BPE-10 <sup>*5</sup>	—	—	—	—	20
	TMCH-5 <sup>*6</sup>	—	—	—	—	35

【表6】

組成		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	比較例 12
調製例で得られた溶液		溶液 16	溶液 17	溶液 18	溶液 19	溶液 20	溶液 21
(B)成分 (単位・g)	HD-N <sup>*1</sup>	16	16	16	10	25	—
	DPHA <sup>*2</sup>	12	12	12	—	—	—
	ATMPT <sup>*3</sup>	—	—	—	30	25	—
	ビスコート#540 <sup>*4</sup>	12	12	—	—	—	—
	BPE-10 <sup>*5</sup>	—	—	12	—	—	25
	TMCH-5 <sup>*6</sup>	—	—	—	—	—	—
	A-BPE-4 <sup>*7</sup>	—	—	—	—	—	25
	A-DCP <sup>*8</sup>	—	—	—	10	—	—

【0093】 なお、表中\*1～\*8は以下のとおりである。

5 \*1：ヘキサンジオールジメタクリレート（新中村化学工業（株）製）、  
 \*2：ジペンタエリスリトールヘキサクリレート（日本化薬（株）製）、  
 \*3：トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学工業（株）製）、  
 \*4：ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物（繰り返し単位n=1  
 . 2）（大阪有機化学工業（株）製）、  
 10 \*5：一般式（8）において、R<sup>51</sup>及びR<sup>52</sup>がメチル基、X及びYがエチレン基を  
 示し、p+q=10（平均値）である化合物（新中村化学工業（株）製）、  
 \*6：トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート系ウレタンジアクリレート（  
 日立化成工業（株）製サンプル名）、  
 \*7：一般式（8）において、R<sup>51</sup>及びR<sup>52</sup>がメチル基、X及びYがエチレン基を

示し、 $p + q = 4$  (平均値) である化合物 (新中村化学工業 (株) 製)、

\* 8 : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製)。

[感光性エレメントの作製]

5 (実施例 5～8 及び 20～28 並びに比較例 2 及び 13～14)

【0094】 次いで、得られた上記実施例及び比較例の溶液を、19  $\mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (P E T フィルム) (商品名 G 2-19、帝人 (株) 製) 上に均一に塗布し、100 °C の熱風対流式乾燥機で 10 分間乾燥した後、ポリエチレン製保護フィルム (フィルム長手方向の引張強さ: 16 Mpa 10 、フィルム幅方向の引張強さ: 12 Mpa 、商品名: N F-15、タマポリ (株) 製) で保護し、感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、20  $\mu\text{m}$  であった。なお、実施例 1～4 及び比較例 1 の溶液を用いたものが、それぞれ実施例 5～8 及び比較例 2 に該当する。また、実施例 11～19 及び比較例 11～12 の溶液を用いたものが、それぞれ実施例 20～28 及び比較例 15 13～14 に該当する。

【0095】 次いで上記実施例及び比較例の感光性エレメントについて、硬化度、光透過率、ガラス転移温度、吸水率、屈折率、複屈折率及び膜厚精度を以下のようにして評価した。また、実施例 5～8 及び比較例 2 の感光性エレメントにおいては、環境加速試験を以下のようにして行った。なお、以下の実施において 20 、ラミネートには、ロール外径 87.5 mm  $\phi$  、シリンダー内径 40 mm  $\phi$  であり、硬度 70° のシリコンゴム (3 mm 厚) がロールの外側に存在する形態のヒートロールを用いた。

[硬化度の測定]

【0096】 赤外分光計 (HORIBA FT-200、堀場製作所 (株) 製) を用いて、感光性樹脂組成物層中の光重合性化合物に含まれるアクリル基の面外変角振動の特性吸収である 812  $\text{cm}^{-1}$  のピーク高さを、紫外線照射前及び後

の感光性エレメントについて求め、この高さの比から感光性樹脂組成物層の硬化度を求めた。図6は、紫外線照射前後の赤外吸収スペクトル変化の一例を示す。また、紫外線露光量を100mJ単位で増加させるときの、増加前と増加後の硬化度をそれぞれ求めて、増加前の硬化度と比べて、増加後の硬化度が、2～3%以内の変化となる部分を光硬化の飽和状態とみなし、この場合における増加前の露光量を硬化物を得るための最適値とした。

#### [光透過率の測定]

【0097】 まず、感光性エレメントにおける保護フィルムを剥がしながら、ポリカーボネート(PC)基板に感光性樹脂組成物層が接触するようにして、50°Cのヒートロールを用い、0.5MPaの圧力及び0.2m/分の速度でラミネートして、PC基板、感光性樹脂組成物層及びPETフィルムをこの順に備える三層構造とした。次に、PETフィルム側から高圧水銀灯ランプを有する大型UV照射機(QRM-2317-F-00、オーク(株)製)を用いて紫外線照射を行い、感光性樹脂組成物層を硬化させることによって、評価用サンプルを得た。光透過率は、光硬化後60分後のものを用いて測定した。

【0098】 そして、UV分光計((株)日立製作所製228A型Wビーム分光光度計)の測定側に上記方法によって得られた評価用サンプルを置き、リファレンス側にPC基板を置き、T%モードにより900～190μmまでを連続測定し、405nmの値を読み取ることにより光透過度の差を測定した。

#### [ガラス転移温度(Tg)の測定]

【0099】 実施例5～8及び比較例2においては、TMAを用いて以下のようにしてTgの測定を行った。高圧水銀灯ランプを有する大型UV照射機(QRM-2317-F-00、オーク(株)製)を用いて、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層に紫外線照射を行い、硬化膜をサイズ4mm×20mmに切り取ったものをTg測定用サンプルとし、TMA120(セイコー電子製)を用いて感光性樹脂組成物層の光硬化後のTgを測定した。測定条件は、温度領域0～2

0 0 °C、昇温速度 5 °C/分、荷重 3 g、引っ張りモードとした。

【0100】 実施例 20～28 及び比較例 13～14 においては、DMA を用いて以下のようにして Tg の測定を行った。高圧水銀灯ランプを有する大型 UV 照射機 (QRM-2317-F-00、オーク (株) 製) を用いて、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層に紫外線照射を行い、硬化膜をサイズ 6 mm × 35 mm に切り取ったものを Tg 測定用サンプルとし、RSA-II 粘弹性アナライザ (Rhomotorics 社製) を用いて、以下に示す条件及び温度領域 0～200 °C、昇温速度 5 °C/分、引張りモードの条件で動的粘弹性を測定し感光性樹脂組成物層の光硬化後の Tg を求めた。

10 Options : Auto Tension Adjustment

Mode : Static Force Tracking Dynamic Force

Auto Tension Direction : Tension

Initial Static Force : 70g

[吸水率の測定]

15 【0101】 高圧水銀灯ランプを有する大型 UV 照射機 (QRM-2317-F-00、オーク (株) 製) を用いて紫外線照射を行い、硬化膜をサイズ 5 cm × 5 cm に切り取ったものを吸水率測定用サンプルとし、JIS K-7209 に準じた方法で、以下の通りにして感光性樹脂組成物層の光硬化後の吸水率を測定した。まず、得られたサンプルを秤量し、この値を M<sub>1</sub> とした。次に、23 ± 2 °C の精製水に 24 ± 1 時間浸水させた。浸水後、サンプルを精製水から取りだし、水滴を拭き取った後秤量し、この値を M<sub>2</sub> とした。吸水率は  $(M_2 - M_1) / M_1 \times 100$  (%) の式により求めた。

[屈折率の測定]

25 【0102】 感光性エレメントにおける保護フィルムを剥がしながら、ガラス基板 (4 cm × 4 cm) に感光性樹脂組成物層が接触するようにして、50 °C のヒートロールを用い、0.5 MPa の圧力及び 0.2 m/分の速度でラミネート

し、高圧水銀灯ランプを有する大型UV照射機（QRM-2317-F-00、オーク（株）製）を用いて感光性樹脂組成物層に紫外線照射を行ったものを屈折率測定用サンプルとし、2010プリズムカプラ（メトリコン（株）製）を用いて波長633nmで感光性樹脂組成物層の光硬化後の屈折率を測定した。測定は5、TEモードとTMモードの両方で行い、両者の平均を測定値とした。

[複屈折率の測定]

【0103】 感光性エレメントにおける保護フィルムを剥がしながら、ガラス基板（4cm×4cm）に感光性樹脂組成物層が接触するようにして、50℃のヒートロールを用い、0.5MPaの圧力及び0.2m/分の速度でラミネートし、高圧水銀灯ランプを有する大型UV照射機（QRM-2317-F-00、オーク（株）製）を用いて感光性樹脂組成物層に紫外線照射を行ったものを複屈折率測定用サンプルとし、ADR-100XY（オーク（株）製）を用いて波長633nmで感光性樹脂組成物層の光硬化後の複屈折率を測定した。測定は、サンプル上9点を測定し、9点の平均を測定値とした。

15 [膜厚精度の測定]

【0104】 感光性エレメントにおける保護フィルムを剥がしながら、ガラス基板（4cm×4cm）に感光性樹脂組成物層が接触するようにして、23℃のヒートロールを用い、0.4MPaの圧力及び1m/分の速度でラミネートし、高圧水銀灯ランプを有する大型UV照射器（QRM-2317-F-00、オーク（株）製）を用いて感光性樹脂組成物層に紫外線照射を行ったものを膜厚精度測定用サンプルとし、接触式膜厚測定機（Nikon（株）製）MS-5Cを用いて感光性樹脂組成物層の硬化後の膜厚を測定し、20μmとの差を膜厚精度とした。測定方法は、フィルム幅方向（340mm）に20mm間隔で測定を行い、17回分の平均を測定値とした。

25 [環境加速試験]

【0105】 感光性エレメントにおける保護フィルムを剥がしながら、直径1

2 cmのPC基板に感光性樹脂組成物層が接触するようにして、50°Cのヒートロールを用い、0.5 MPaの圧力及び0.2 m/分の速度でラミネートして、PC基板、感光性樹脂組成物層及びPETフィルムをこの順に備える積層体を得た。得られた積層体のPETフィルムを剥がした後、感光性樹脂組成物層にスタンパを接触させ、50°Cのヒートロールを用いて、0.5 MPaの圧力及び0.05 m/分の速度でラミネートして、感光性樹脂組成物層にピットの転写を行った。ピットの転写を行った後、スタンパを剥離して、PC基板とピットが形成された感光性樹脂組成物層とからなるディスクを得た。得られたディスクの感光性樹脂組成物層に、高圧水銀灯ランプを有する大型UV照射器 (QRM-2317-F-00、オーク(株)製) を用いて、2 J/cm<sup>2</sup>で紫外線照射を行ったものを環境加速試験用サンプルとした。

【0106】得られた環境加速試験用サンプルを、温度70°C、湿度90%RHの恒温恒湿槽中に314時間放置した。それぞれのサンプルについて、走査型電子顕微鏡 (S-4500 ((株)日立製作所製)) で試験前及び後のピット形状を観察した。

#### [架橋密度の測定]

【0107】上記動的粘弾性測定における貯蔵粘弾性率の測定結果に基づき、下記数式 (1) を用いて感光性樹脂組成物の硬化後の架橋密度を算出した。

$$\rho = E' / 3 \phi R T \quad \dots (1)$$

架橋密度の算出方法の一例を以下に説明する。図7は、実施例20の感光性エレメントの動的粘弾性の測定結果を示す図である。実施例20の感光性樹脂組成物の硬化膜においては、損失正接が極大値を示す温度は115.7°Cであった。E'は115.7°Cに40°Cを加えた155.7°Cにおける貯蔵粘弾性率であり、Tは155.7°Cにおける絶対温度 (428.7K) である。また、φは1である。これらの値を上記 (1) 式に代入して算出したρの値は、3039 mmol/Lであった。実施例21～28及び比較例13～14においても、同様の方法に

より上記(1)式を用いて硬化後の感光性樹脂組成物の架橋密度を算出した。

[密着性試験]

【0108】 実施例20～28及び比較例13～14の感光性エレメントについて、光ディスク基板としてのポリカーボネート(PC)フィルムとの密着性を試験した。

【0109】 まず、感光性エレメントにおける保護フィルムを剥がしながら、PCフィルム(膜厚: 70～100  $\mu\text{m}$ )に感光性樹脂組成物層が接触するようにして、110°Cのヒートロールを用い、0.5 MPa程度(5 kgf/cm<sup>2</sup>程度)の圧力及び0.2 m/分の速度でラミネートした。これにより、PCフィルム、感光性樹脂組成物層及びPETフィルムの3層構造が得られる。次に、PETフィルム側から高圧水銀灯ランプを有する大型UV照射機(QRM-2317-F-00、オーク(株)製)を用いて感光性樹脂組成物層に紫外線照射を行なった後、PETフィルムを剥離したものを密着性試験用サンプルとした。密着性試験は、JIS K-5400-8.5.3に準拠した方法により、以下のようにして行った。

【0110】 新しい刃に交換したカッターを用いて、試験用サンプルの中央に互いに30度の角度で交わりPCフィルムに達する長さ40 mmの切傷を付けた。次に、交差する2本の切傷の上から接着部分の長さが50 mmになるようにセロハンテープを貼り付け、消しゴムで気泡を追い出すようにこすり硬化膜に完全に付着させた。そのまま1分間静置して、セロハンテープの一方の端を持ち垂直方向に一気に剥がした。セロハンテープを剥がしたときのXカット部の剥れの状態を目視により観察し、以下の基準で評価した。

○: 剥れがない、

×: 全てが剥れる。

【0111】 以上、実施例5～8及び比較例2の光透過率、ガラス転移温度( $T_g$ )、吸水率、屈折率、複屈折率及び膜厚精度の評価結果並びに環境加速試験で

得られた結果を表7に示す。また、実施例20～23及び比較例13の光透過率、T<sub>g</sub>、吸水率、屈折率、複屈折率、膜厚精度、架橋密度及び密着性の評価結果を表8に示す。さらに、実施例24～28及び比較例14の光透過率、ガラス転移温度、吸水率、屈折率、複屈折率、膜厚精度、架橋密度及び密着性の評価結果を表9に示す。

【表7】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2
光透過率 (%)	95	96	98	97	62
T <sub>g</sub> (°C)	91	101	100	116	65
吸水率 (%)	0.36	1	1	0.43	1.6
屈折率	1.52	1.51	1.51	1.56	1.51
複屈折率 (nm)	0.14	0.1	0.1	0.33	0.05
膜厚精度	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
環境加速試験	ピット形状の変形なし	ピット形状の変形なし	ピット形状の変形なし	ピット形状の変形なし	ピット形状の変形あり

【表8】

	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	比較例 13
光透過率 (%)	98	96	98	97	62
T <sub>g</sub> (°C)	91	96	97	87	83
吸水率 (%)	0.85	0.86	1.07	0.90	1.6
屈折率	1.52	1.51	1.51	1.51	1.51
複屈折率 (nm)	0.14	0.08	0.1	0.33	0.05
膜厚精度	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
架橋密度 (mmol/L)	3039	2577	2810	1321	1027
密着性	○	○	○	○	×

【表9】

	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	比較例 14
光透過率 (%)	95	96	98	98	97	97
T <sub>g</sub> (°C)	128	131	121	100	141	75
吸水率 (%)	0.36	1.0	1.0	1.0	0.43	0.90
屈折率	1.52	1.51	1.51	1.51	1.56	1.56
複屈折率 (nm)	0.14	0.10	0.10	0.34	0.33	0.33
膜厚精度	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
架橋密度 (mmol/L)	5495	5343	5124	5551	1835	971
密着性	○	○	○	○	○	×

【0112】 また、実施例5～8、実施例20～23及び実施例24～28の感光性樹脂組成物の硬化後の光透過率は波長800nmの光に対して90%以上5であり、エネルギー効率の悪化を抑えつつ環境耐性に優れる太陽電池セルの保護膜として有用であることが確認された。

#### 産業上の利用可能性

【0113】 以上説明したように、本発明によれば、光ディスクのスペーサー層を形成するための組成物であって、読み取り用レーザに対する透明性や膜厚の均一性等、スペーサー層に求められる通常の要求特性を具備しつつ、更に、熱膨張による記録層の変形や光ディスク基板とスペーサー層との密着不良を抑制することが可能な組成物を提供することが可能になる。

## 請求項の範囲

1. 互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペーサー層を形成するための感光性樹脂組成物であって、

5 前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、硬化後のガラス転移温度が100～180°Cであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

2. 互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペー

10 サー層を形成するための感光性樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含んでおり、

下記数式(1)により算出される、硬化後の架橋密度が1, 100mm<sup>0.1</sup>/L以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

15 
$$\rho = E' / 3 \phi RT \quad \cdots (1)$$

[式中、 $\rho$ は架橋密度、Tは温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度に40°Cを加えた温度、E'は前記Tにおける貯蔵弾性率、 $\phi$ はフロント係数、Rは気体定数、をそれぞれ示す。]

3. 互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペー

20 サー層を形成するための感光性樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含んでおり、

硬化後のガラス転移温度が100～180°Cであり、

下記数式(1)により算出される、硬化後の架橋密度が1, 100mm<sup>0.1</sup>/L以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

$$\rho = E' / 3 \phi R T \quad \cdots (1)$$

[式中、 $\rho$  は架橋密度、 $T$  は温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度に  $40^{\circ}\text{C}$  を加えた温度、 $E'$  は前記  $T$  における貯蔵弾性率、 $\phi$  はフロント係数、 $R$  は気体定数、をそれぞれ示す。]

5 4. 互いに対向して配置された 2 枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペーサー層を形成するための感光性樹脂組成物であつて、

前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、

10 前記バインダーポリマーが、芳香族ポリカーボネートを含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

5. 前記感光性樹脂組成物の硬化後のガラス転移温度が、 $100 \sim 180^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 4 記載の感光性樹脂組成物。

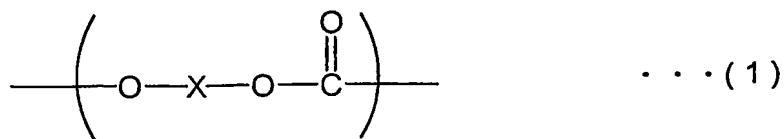
15 6. 下記数式 (1) により算出される、前記感光性樹脂組成物の硬化後の架橋密度が、 $1, 100 \text{ mm} \times 1 \text{ L}$  以上であることを特徴とする請求項 4 記載の感光性樹脂組成物。

$$\rho = E' / 3 \phi R T \quad \cdots (1)$$

[式中、 $\rho$  は架橋密度、 $T$  は温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度に  $40^{\circ}\text{C}$  を加えた温度、 $E'$  は前記  $T$  における貯蔵弾性率、 $\phi$  はフロント係数、 $R$  は気体定数、をそれぞれ示す。]

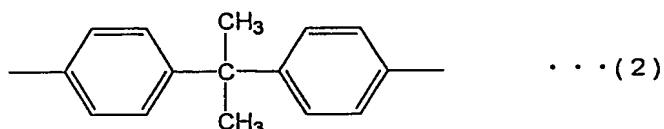
20 7. 前記芳香族ポリカーボネートが、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項 4 記載の感光性樹脂組成物。

【化 1】



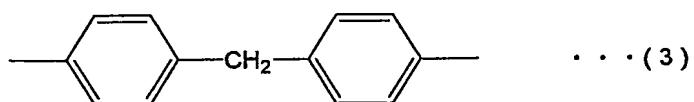
[式中、Xは、下記式(2)で表される二価基、下記式(3)で表される二価基又は下記式(4)で表される二価基を示す。]

【化2】

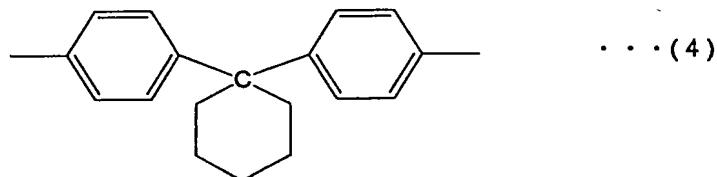


5

【化3】



【化4】



10 8. 前記芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量が、10,000以上であることを特徴とする請求項4記載の感光性樹脂組成物。

9. 互いに対向して配置された2枚の透明基板と、該透明基板の対向面間に配置された記録層及びスペーサー層と、を備える光ディスクにおける、前記スペーサー層を形成するための感光性樹脂組成物であって、

15 前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、

前記バインダーポリマーが、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーを含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

10. 前記感光性樹脂組成物の硬化後のガラス転移温度が、100～180

°Cであることを特徴とする請求項 9 記載の感光性樹脂組成物。

11. 下記式 (1) により算出される、前記感光性樹脂組成物の硬化後の架橋密度が、1, 100 mmol/L 以上であることを特徴とする請求項 9 記載の感光性樹脂組成物。

5  $\rho = E' / 3 \phi R T \cdots (1)$

[式中、 $\rho$  は架橋密度、 $T$  は温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度に 40 °C を加えた温度、 $E'$  は前記  $T$  における貯蔵弾性率、 $\phi$  はフロント係数、 $R$  は気体定数、をそれぞれ示す。]

12. 側鎖にエチレン性不飽和結合を有する前記ポリマーが、

10 カルボキシル基を有するポリマーに、

エチレン性不飽結合とヒドロキシル基とを有するヒドロキシルモノマー及びエチレン性不飽結合とグリシジル基とを有するグリシジルモノマーからなる群より選ばれる少なくとも一つのモノマーを、反応させてなるポリマーであることを特徴とする請求項 9 記載の感光性樹脂組成物。

15 13. 前記カルボキシル基を有するポリマーが、

カルボキシル基を有するカルボキシルモノマーと、該カルボキシルモノマーと共重合可能な共重合モノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項 12 記載の感光性樹脂組成物。

14. 前記カルボキシル基を有するポリマーが、

20 フェノキシ樹脂と多塩基酸化合物とを縮合させたポリマーであることを特徴とする請求項 12 記載の感光性樹脂組成物。

15. 前記カルボキシル基を有するポリマーが、

エチレン性不飽結合及びヒドロキシル基を有するヒドロキシルモノマーをモノマー単位として含むヒドロキシルポリマーと、多塩基酸化合物とを縮合させたポリマーであることを特徴とする請求項 12 記載の感光性樹脂組成物。

25 16. 側鎖にエチレン性不飽和結合を有する前記ポリマーが、

5

ヒドロキシル基を有するポリマーに、  
エチレン性不飽和結合とグリシジル基とを有するグリシジルモノマー及びエチレン性不飽結合とイソシアネート基とを有するイソシアネートモノマーからなる群より選ばれる少なくとも一つのモノマーを、反応させてなるポリマーであることを特徴とする請求項 9 記載の感光性樹脂組成物。

17. 前記ヒドロキシル基を有するポリマーが、フェノキシ樹脂であることを特徴とする請求項 16 記載の感光性樹脂組成物。

10

18. 前記ヒドロキシル基を有するポリマーが、エチレン性不飽結合及びヒドロキシル基を有するヒドロキシルモノマーと、該ヒドロキシルモノマーと共に重合可能な共重合モノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項 16 記載の感光性樹脂組成物。

19. 前記カルボキシルモノマーが、(メタ)アクリル酸であることを特徴とする請求項 13 記載の感光性樹脂組成物

15

20. 前記共重合モノマーが、(メタ)アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項 13 又は 18 記載の感光性樹脂組成物。

21. 前記(メタ)アクリル酸エステルが、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル及び(メタ)アクリル酸シクロアルケニルエステルからなる群より選ばれる少なくとも一つの(メタ)アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項 20 記載の感光性樹脂組成物。

20

22. 前記ヒドロキシルモノマーが、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルであることを特徴とする請求項 12、15 又は 18 記載の感光性樹脂組成物。

23. 前記グリシジルモノマーが、グリシジル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項 12 又は 16 記載の感光性樹脂組成物。

25

24. 前記イソシアネートモノマーが、イソシアネートアルキル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項 16 記載の感光性樹脂組成物。

25. 前記バインダーポリマー 30～90 重量部と、前記光重合性化合物 70～10 重量部との合計 100 重量部に対する前記光重合開始剤の配合量が、0.1～2.0 重量部であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

5 26. 支持体と、該支持体上に形成された請求項 1、2、3、4 又は 9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメント。

27. 前記感光性樹脂組成物層の硬化後の吸水率が、2%以下であることを特徴とする請求項 26 記載の感光性エレメント。

10 28. 前記感光性樹脂組成物層の硬化後の光透過率が、85%以上であることを特徴とする請求項 26 項記載の感光性エレメント。

29. 前記感光性樹脂組成物層の膜厚精度が、 $\pm 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 26 項記載の感光性エレメント。

30. 透明性保護膜又はスペーサー層を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、硬化後のガラス転移温度が 100～180°C であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

31. 透明性保護膜又はスペーサー層を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含んでおり、

下記数式 (1) により算出される、硬化後の架橋密度が 1, 100 mm<sup>0.1</sup> / L 以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

25 
$$\rho = E' / 3 \phi R T \quad \cdots (1)$$

[式中、 $\rho$  は架橋密度、 $T$  は温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正

接が極大値を示す温度に40°Cを加えた温度、E'は前記Tにおける貯蔵弾性率、 $\phi$ はフロント係数、Rは気体定数、をそれぞれ示す。]

32. 透明性保護膜又はスペーサー層を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

5 前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含んでおり、

硬化後のガラス転移温度が100～180°Cであり、

下記式（1）により算出される、硬化後の架橋密度が1, 100 mmol/L以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

10 
$$\rho = E' / 3 \phi R T \quad \cdots (1)$$

[式中、 $\rho$ は架橋密度、Tは温度を変化させて動的粘弾性を測定した時の損失正接が極大値を示す温度に40°Cを加えた温度、E'は前記Tにおける貯蔵弾性率、 $\phi$ はフロント係数、Rは気体定数、をそれぞれ示す。]

33. 透明性保護膜又はスペーサー層を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、

前記バインダーポリマーが、芳香族ポリカーボネートを含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

34. 透明性保護膜又はスペーサー層を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び光重合開始剤を含み、

前記バインダーポリマーが、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリマーを含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

図1

1

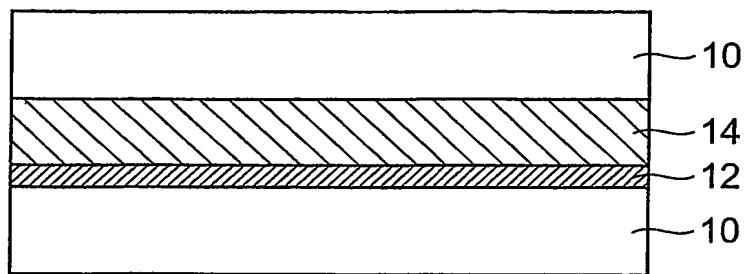


図2

1

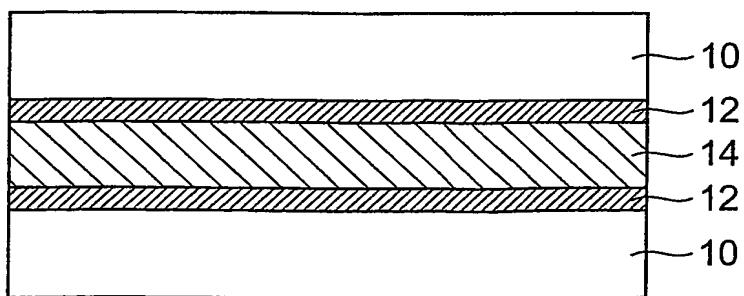


図3

1

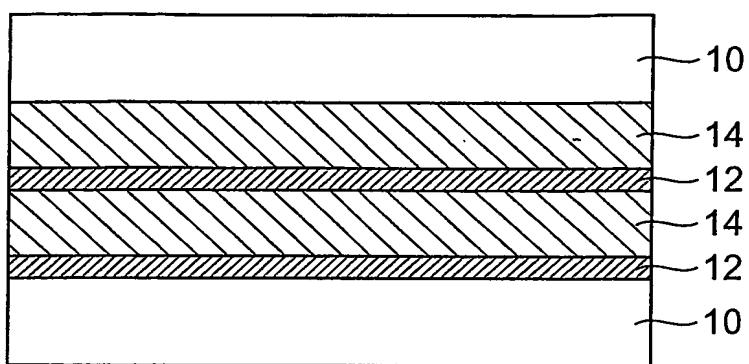


図4

1

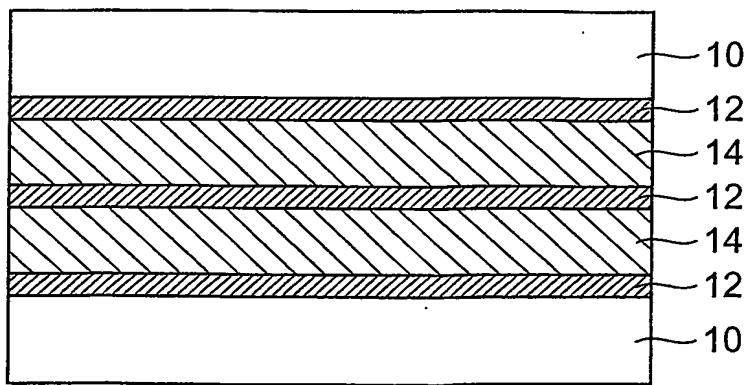


図5A

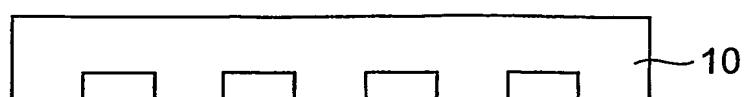


図5B

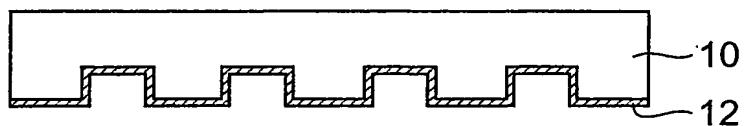


図5C

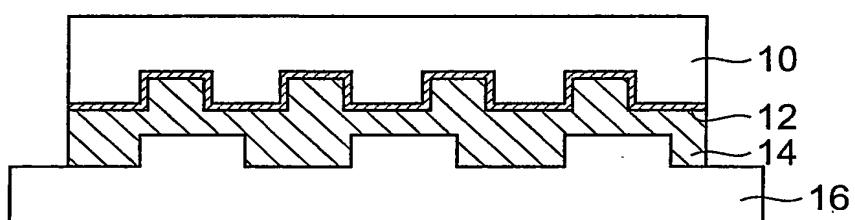


図5D

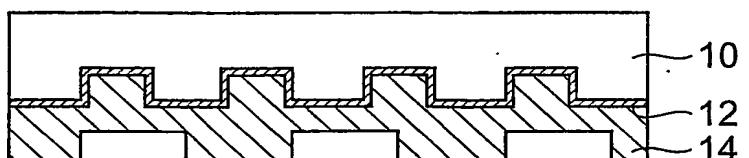


図5E

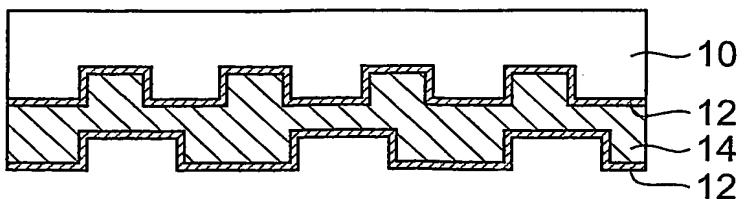


図6

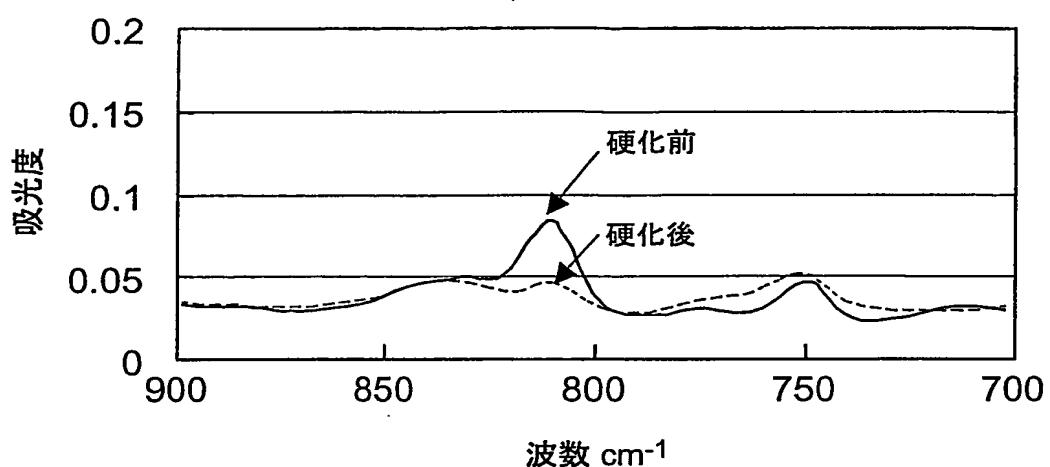
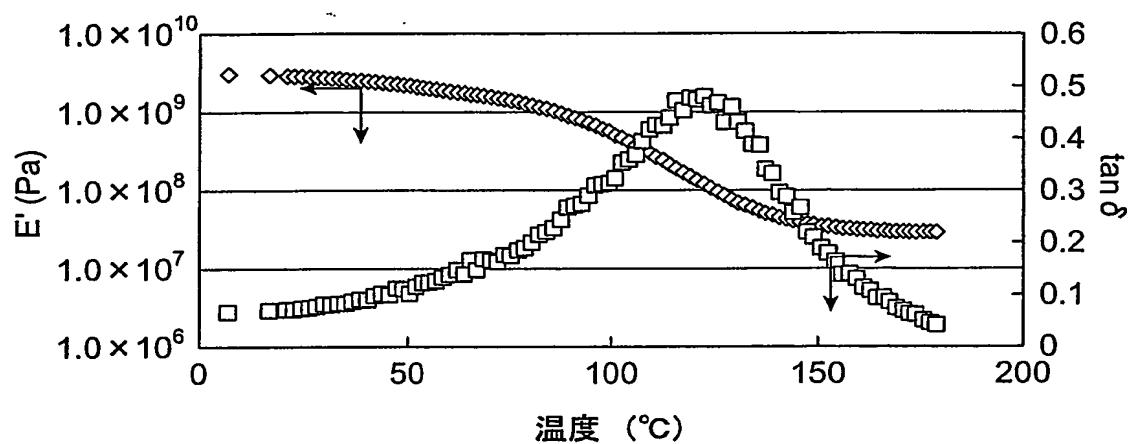


図7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08558

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-501556 A (DSM N.V., JSR Corp., Nippon Tokushu Coating Kabushiki Kaisha), 15 January, 2002 (15.01.02), Full text & WO 98/36325 A1 & JP 10-287718 A & EP 0960355 A & CN 1252136 T	1, 9, 10, 12-25, 28, 30, 34
Y	JP 4-101884 A (Teijin Ltd.), 03 April, 1992 (03.04.92), Full text & EP 0473346 A2	1-34
Y	JP 8-160379 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 21 June, 1996 (21.06.96), Full text & US 5654046 A	1, 3-5, 7-10, 30, 32-34

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 September, 2003 (30.09.03)Date of mailing of the international search report  
14 October, 2003 (14.10.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No.

PCT/JP03/08558

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-293271 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Full text (Family: none)	1,3,9,10,30, 32
Y	JP 5-54432 A (Pioneer Electronic Corp.), 05 March, 1993 (05.03.93), Full text & US 5238723 A	1,9,30,34
Y	JP 2001-167478 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 22 June, 2001 (22.06.01), Full text & WO 01/43128 A1 & EP 1152405 A1	1-4,9-27, 30-34
Y	JP 11-191240 A (Sony Corp.), 13 July, 1999 (13.07.99), Full text (Family: none)	28,30-34
Y	JP 63-200335 A (TDK Corp.), 18 August, 1988 (18.08.88), Full text (Family: none)	30-34
Y	JP 7-44913 A (Canon Inc.), 14 February, 1995 (14.02.95), Full text (Family: none)	30-34
Y	JP 2002-25110 A (Bridgestone Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Full text (Family: none)	30-34
Y	JP 2001-290269 A (Nichigo-Morton Co., Ltd.), 19 October, 2001 (19.10.01), Full text (Family: none)	26-34
Y	JP 2000-273128 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full text (Family: none)	30-34
Y	JP 2000-109544 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Full text & WO 01/58979 A1 & AU 2462000 A & EP 1270636 A	30-34

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08558

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-52344 A (Seiko Epson Corp.), 05 March, 1988 (05.03.88), Full text (Family: none)	1-34
A	JP 10-106035 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Full text (Family: none)	1-34

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G11B 7/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G11B 7/24

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-501556 A (ディーエスエム エヌ. ブイ.、ジェイエスアール株式会社、日本特殊コーティング株式 会社) 2002.01.15, 全文 & WO 98/36325 A1 & JP 10-287718 A & EP 0960355 A & CN 1252136 T	1, 9, 10, 12-25, 28, 30, 34
Y	JP 4-101884 A (帝人株式会社) 1992.04.03, 全文 & EP 0473346 A2	1-34

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

岩崎 伸二

5D 7927

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 8-160379 A (富士ゼロックス株式会社) 1996. 06. 21, 全文 & US 5654046 A	1, 3-5, 7-10, 30, 32-34
Y	JP 9-293271 A (日本ビクター株式会社) 1997. 11. 11, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 9, 10, 30, 32
Y	JP 5-54432 A (パイオニア株式会社) 1993. 03. 05, 全文 & US 5238723 A	1, 9, 30, 34
Y	JP 2001-167478 A (大日本インキ化学工業 株式会社) 2001. 06. 22, 全文 & WO 01/43128 A1 & EP 1152405 A1	1-4, 9-27, 30-34
Y	JP 11-191240 A (ソニー株式会社) 1999. 07. 13, 全文 (ファミリーなし)	28, 30-34
Y	JP 63-200335 A (ティーディーケイ株式会社) 1988. 08. 18, 全文 (ファミリーなし)	30-34
Y	JP 7-44913 A (キャノン株式会社) 1995. 02. 14, 全文 (ファミリーなし)	30-34
Y	JP 2002-25110 A (株式会社ブリヂストン) 2002. 01. 25, 全文 (ファミリーなし)	30-34
Y	JP 2001-290269 A (ニチゴー・モートン株式 会社) 2001. 10. 19, 全文 (ファミリーなし)	26-34
Y	JP 2000-273128 A (日立化成工業株式会社) 2000. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	30-34
Y	JP 2000-109544 A (積水化学工業株式会社) 2000. 04. 18, 全文 & WO 01/58979 A1 & AU 2462000 A & EP 1270636 A	30-34
A	JP 63-52344 A (セイコーエプソン株式会社) 1988. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-34
A	JP 10-106035 A (松下電器産業株式会社) 1998. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-34

10/519987

Rec'd PCT/PTO 04 JAN 2005

**Second Copy of the English  
Language Translation of the  
International Application  
Under 35 U.S.C. 154(d)(4)**

10/519987  
PTI c'd PCT/PTO 04 JAN 2005

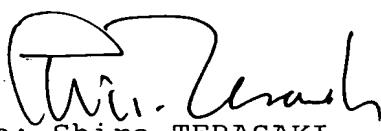
VERIFICATION

The undersigned, of the below address, hereby certifies that he/she well knows both the English and Japanese languages, and that the attached is an accurate English translation of the PCT application filed on July 4, 2003 under No. PCT/JP03/08558.

The undersigned declares further that all statements made herein of his/her own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed this 27th day of December, 2004.

Signature:



Name: Shiro TERASAKI

Address: c/o Soei Patent & Law Firm Ginza First Bldg.,  
10-6, Ginza 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0061  
Japan

## DESCRIPTION

## PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE ELEMENT EMPLOYING THE SAME

## Technical Field

5 [0001] The present invention relates to a photosensitive resin composition and to a photosensitive element employing the same.

## Background Art

10 [0002] Recent developments in information technology such as computer device technology, software technology and communication technology have permitted greater volumes of information to be transmitted at high speed.

15 [0003] These fields require recording media with high recording density, and DVD (Digital Versatile Disk) is an important focus of attention as a high-density recording medium. A DVD has a recording capacity of about 7 times that of a CD-ROM due to a shorter wavelength power source and a higher aperture object lens, but it is believed that recording 20 densities will increase even more in the future with implementation of blue semiconductor lasers. An additional goal is to achieve further increased density with optical disks such as DVDs, through the development of multilayer optical disks produced by 25 alternating lamination of recording layers having information-bearing pits or grooves formed thereon, and

spacer layers made of transparent resins.

#### Disclosure of the Invention

[0004] Gradual deterioration with time has been a problem with conventional optical disks, however, and 5 particularly with multilayer optical disks (having multiple recording layers). Specifically, when the optical disk is subjected to an environmental acceleration test (for example, a storage test at a temperature of 80°C, 85% RH for 96 hours), 10 deterioration of the recording layer has been a significant inconvenience. In some cases, poor adhesion between the optical disk substrate and spacer layer has occurred.

[0005] With the aim of solving the problems 15 mentioned above, the present inventors studied the causes of deterioration from the viewpoint of chemical changes in the recording layer to determine whether deterioration of the recording layer is due to oxidation of the recording layer or to contamination of 20 impurities in the material used to form the recording layer, and surprisingly, discovered that deterioration occurs due to deformation (physical change) of the recording layer occurring with thermal expansion of the spacer layer. Also, upon examining the causes of poor 25 adhesion between the optical disk base and spacer layer, it was discovered that poor adhesion is a result of the

molecular structure of the resin used to form the spacer layer.

[0006] The present invention has been accomplished based on the knowledge described above, and its object 5 is to provide a composition for formation of an optical disk spacer layer which exhibits properties ordinarily required for a spacer layer, such as transparency with respect to the reading laser and a uniform film thickness, while also preventing deformation of the 10 recording layer due to thermal expansion or poor adhesion between the optical disk substrate and spacer layer.

[0007] As a result of much diligent research carried out on the basis of the aforementioned knowledge, the 15 present inventors have discovered that the object stated above can be achieved by using a cured photosensitive resin composition having a prescribed composition as the optical disk spacer layer, wherein the glass transition temperature of the cured 20 composition is within a designated range, or the crosslinking density of the cured composition is within a designated range, and the present invention has been thereupon completed.

[0008] Specifically, the present invention provides 25 a photosensitive resin composition for formation of a spacer layer in an optical disk comprising: two

transparent substrates positioned opposite each other; and a recording layer and spacer layer positioned between the opposing sides of the transparent substrates, wherein the photosensitive resin 5 composition comprises: a binder polymer; a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and a photopolymerization initiator, and has a glass transition temperature after curing of 100 to 180°C.

10 [0009] Since the photosensitive resin composition of the present invention has the composition described above and the glass transition temperature (hereinafter, "Tg") of the cured photosensitive resin composition is 100 to 180°C, an optical disk fabricated using the 15 composition has minimized thermal expansion of the cured photosensitive resin composition even when stored for long periods at high temperature and/or high humidity. As a result, since deformation of the optical disk recording layer is prevented, the problem 20 of deterioration of optical disks, and particularly multilayer optical disks, does not occur with time.

25 [0010] The present invention also provides a photosensitive resin composition for formation of a spacer layer in an optical disk comprising: two transparent substrates positioned opposite each other; and a recording layer and spacer layer positioned

between the opposing sides of the transparent substrates, wherein the photosensitive resin composition comprises: a binder polymer; a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and a photopolymerization initiator, and has a crosslinking density after curing of at least 1100 mmol/L, as calculated by the following formula (1):

$$\rho = E' / 3\phi RT \quad (1)$$

wherein

$\rho$  is a crosslinking density;

T is a temperature 40°C greater than a temperature at which a maximum value of the loss tangent is exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity with varying temperature;

$E'$  is a storage elastic modulus at the temperature T;

$\phi$  is a front coefficient; and

R is the gas constant.

[0011] Since the photosensitive resin composition of the present invention can reduce poor adhesion between the optical disk substrate and spacer layer by employing the construction described above, it contributes to resistance against deterioration of optical disks, and particularly multilayer disks, with the passage of time.

[0012] The present invention further provides a photosensitive element comprising: a support; and a photosensitive resin composition layer composed of a photosensitive resin composition mentioned above formed on the support. Since this type of photosensitive element possesses a photosensitive resin composition layer composed of a photosensitive resin composition according to the present invention, and the cured layer can be used as the spacer layer in an optical disk, it is possible not only to prevent the problem of deterioration of the recording layer with time, but also to achieve improvement in the properties required for a spacer layer, such as transparency with respect to the reading laser and a uniform film thickness.

15 **Brief Description of the Drawings**

[0013] Fig. 1 is a cross-sectional view of a first mode of an optical disk.

[0014] Fig. 2 is a cross-sectional view of a second mode of an optical disk.

20 [0015] Fig. 3 is a cross-sectional view of a third mode of an optical disk.

[0016] Fig. 4 is a cross-sectional view of a fourth mode of an optical disk.

25 [0017] Figs. 5A to E are cross-sectional views conceptually illustrating a process for production of a multilayer optical disk.

[0018] Fig. 6 is an illustration showing an example of infrared absorption spectrum variation before and after ultraviolet irradiation, for acryl groups in the photopolymerizable compound of a photosensitive resin composition.

5

[0019] Fig. 7 is an illustration showing an example of measurement results for the dynamic viscoelasticity of a photosensitive resin composition after curing.

#### **Best Mode for Carrying Out the Invention**

10 [0020] Preferred embodiments of the present invention will now be explained.

(Photosensitive resin composition)

15 [0021] As mentioned above, the photosensitive resin composition of the present invention is used for formation of a spacer layer in an optical disk comprising two transparent substrates positioned opposite each other and a recording layer and spacer layer positioned between the opposing sides of the transparent substrates.

20 [0022] Figs. 1, 2, 3 and 4 are cross-sectional views of optical disks to which the photosensitive resin composition of the present invention can be applied. The optical disk 1 (monolayer optical disk) shown in Fig. 1 has a recording layer 12 and spacer layer 14 each formed in that order on a transparent substrate 10, with a transparent substrate 10 provided on the spacer

layer 14. The optical disk 1 (multilayer optical disk) shown in Fig. 2 has one recording layer 12 provided between the spacer layer 14 and the transparent substrate 10 according to the optical disk 1 shown in Fig. 1. The optical disk 1 (multilayer optical disk) shown in Fig. 3 has two layers with recording layers 12 and spacer layers 14 formed in an alternating manner on a transparent substrate 10, a transparent substrate 10 being formed on the spacer layer 14. The optical disk 1 (multilayer optical disk) shown in Fig. 4 has one recording layer 12 provided between the spacer layer 14 and the transparent substrate 10 according to the optical disk 1 shown in Fig. 3.

[0023] A concrete example of a process for production of a multilayer optical disk employing a photosensitive resin composition according to the present invention is shown in Figs. 5A to 5E.

[0024] Specifically, on the pitted side of a pitted transparent substrate 10 (Fig. 5A) there is formed a recording layer 12 made of a metal thin-film (Fig. 5B). Next, after forming a spacer layer 14 made of the photosensitive resin composition of the present invention on the recording layer 12, a stamper 16 is contacted with the spacer layer 14 (Fig. 5C) to form pits in the spacer layer 14 (Fig. 5D). A recording layer 12 made of a metal thin-film is then formed on

the spacer layer 14 by vacuum vapor deposition or sputtering (Fig. 5E). Steps B to E in Fig. 5 are repeated to form a multilayer structure. The spacer layer 14 is formed by laminating the photosensitive resin composition layer on the recording layer 12, 5 optionally contacting a stamper 16 with the photosensitive resin composition layer laminated on the recording layer 12 to form pits, and then accomplishing photocuring by irradiation with active light rays such as ultraviolet rays (or alternatively, heat curing). 10

[0025] The  $T_g$  of the photosensitive resin composition after curing is 100 to 180°C, where "curing" according to the present invention is carried out by determining the degree of cure before and after 15 increasing the ultraviolet exposure by units of 100 mJ, where ultraviolet rays are irradiated in an exposure dose before increase in cases where the change in the degree of cure is within 2 to 3% after increase compared to the degree of cure before increase. The 20 "degree of cure" is calculated by using an infrared spectrometer to determine the peak heights at  $812\text{ cm}^{-1}$ , as the characteristic absorption of out-of-plane bending vibration of acryl groups in the photopolymerizable compound of the photosensitive resin 25 composition layer, for the photosensitive element before and after ultraviolet irradiation, and

calculating the value from the ratio of the heights. The "Tg" according to the present invention refers to the temperature at which the loss tangent is at maximum when measuring the dynamic viscoelasticity as described 5 below.

[0026] The Tg mentioned above is measured by DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Meanwhile, the Tg as measured by TMA (Thermomechanical Analysis) is 80 to 10 160°C. The "Tg" according to TMA is measured by cutting out the cured film obtained in the manner described above to a size of 4 mm x 20 mm and using a TMA (TMA-120, product of Seiko Instruments, Inc.) for measurement in tensile mode with a load of 3 g, at a 15 temperature elevating rate of 5°C/min. "TMA" is a method of measuring the deformation of a substance under a non-oscillatory load as a function of temperature, while the temperature of the substance is adjusted according to a prescribed program, and since the slope of the curve obtained by TMA corresponds to 20 changes in the thermal expansion rate, the Tg can be determined from the change in the slope.

[0027] When the Tg after curing of the photosensitive resin composition is below 100°C, inconveniences may result such as thermal expansion of 25 the cured product occurring under high temperature conditions, or local thermal expansion of the cured

product with increasing temperature by the reading laser light. If the Tg is higher than 180°C, the flexibility of the cured product will be insufficient, and adhesion with the transparent substrate or other 5 layers of the optical disk will be inferior. The Tg of the cured photosensitive resin composition layer is preferably 110 to 170°C, and more preferably 120 to 160°C.

[0028] The Tg of the cured photosensitive resin 10 composition can be adjusted to within the preferred ranges mentioned above by the following methods, for example.

15 (i) A method of using a compound with alicyclic groups such as a (meth)acrylic acid cycloalkyl ester as the monomer unit of the binder polymer.

(ii) A method of increasing the crosslinking density of the photosensitive resin composition.

[0029] The crosslinking density of the cured photosensitive resin composition is 1100 mmol/L or 20 greater, and according to the present invention the term "crosslinking density" is the value calculated using the following formula (1) described in the literature (Ogata et al., J. Appl. Polym. Sci., 48, 583(1993)).

25 
$$\rho = E'/3\phi RT \quad (1)$$

Formula (1) is known as the rubbery state formula. In

this formula,  $\rho$  is a crosslinking density,  $T$  is a temperature  $40^{\circ}\text{C}$  greater than a temperature at which a maximum value of the loss tangent is exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity with varying 5 temperature,  $E'$  is a storage elastic modulus at the temperature  $T$ ,  $\phi$  is a front coefficient, and  $R$  is the gas constant. The definitions of  $E'$ ,  $\phi$  and  $T$  in formula (1) are based on descriptions in the literature 10 (Murayama et al., J. Polym. Sci., A-2, 8, 437(1970)), and the front coefficient  $\phi$  is 1.

[0030] The storage elastic modulus is the value measured using a dynamic viscoelasticity measuring instrument (DMA (Dynamic Mechanical Analysis) RSA-II viscoelastic analyzer by Rheometrics), under the 15 conditions listed below and with a chuck distance of 20 mm, a test frequency of 1 Hz, a temperature range of 0 to  $200^{\circ}\text{C}$ , a temperature elevating rate of  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and under tensile mode.

Options: Auto Tension Adjustment

20 Mode: Static Force Tracking Dynamic Force

Auto Tension Direction: Tension

Initial Static Force: 70 g

T and  $E'$  are determined from these measurement results and the values are inputted into formula (1) to 25 calculate the crosslinking density. The measuring sample used is obtained by cutting out a 6 mm x 35 mm

strip from the cured film obtained by subjecting the photosensitive resin composition layer to ultraviolet irradiation at 2 J/cm<sup>2</sup> using a large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp.

[0031] If the crosslinking density of the cured photosensitive resin composition is less than 1100 mmol/L, the inconvenience of poor adhesion with the optical disk substrate may occur. If the crosslinking density exceeds 8000 mmol/L, the inconveniences of greater curing shrinkage of the photosensitive resin composition and warping of the optical disk substrate may occur. The crosslinking density of the cured photosensitive resin composition is preferably 1100 to 8000 mmol/L, more preferably 2000 to 7500 mmol/L, even more preferably 2500 to 7000 mmol/L and most preferably 3000 to 6000 mmol/L.

[0032] The crosslinking density of the cured photosensitive resin composition can be adjusted to within the preferred ranges mentioned above by the following methods, for example.

(i) A method of increasing the proportion of ethylenic unsaturated bonds in the photosensitive resin composition.

(ii) A method of using a low molecular weight compound as the photopolymerizable compound with an

ethylenic unsaturated bond.

(iii) A method of using a polymer with a double bond on a side chain.

[0033] A photosensitive resin composition of the 5 present invention having a Tg after curing of 100 to 180°C and a crosslinking density after curing of 1100 mmol/L or greater can inhibit thermal expansion of the cured product and prevent deterioration of the recording layer with time, while also providing 10 excellent adhesion between the optical disk substrate and spacer layer.

(Binder polymer)

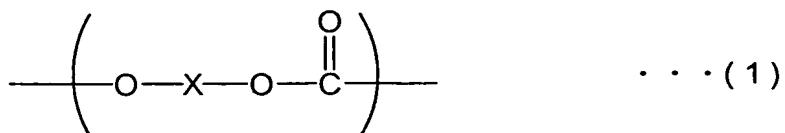
[0034] As the binder polymer (hereinafter also referred to as "component (A)" ), an aromatic polycarbonate or a polymer having a double bond on a 15 side chain is particularly preferred, and it may be used alone or in combination of them. The binder polymer is preferably selected so as to give the photosensitive resin composition a Tg after curing of 20 100 to 180°C and/or a crosslinking density after curing of 1100 mmol/L or greater. The binder polymer may also contain a resin such as an acrylic resin, styrene-based resin, epoxy-based resin, amide-based resin, amideepoxy-based resin, alkyd-based resin, phenol-based 25 resin or the like. Such a polymer is also preferably adjusted so that the Tg and crosslinking density are in

the aforementioned ranges.

[0035] The weight-average molecular weight of the binder polymer is preferably at least 10,000, more preferably 10,000 to 300,000, even more preferably 5 20,000 to 100,000 and most preferably 40,000 to 60,000. If the weight-average molecular weight is less than 10,000 the film-forming property will tend to be inferior, and if it is greater than 300,000 the 10 solubility and compatibility with solvents and the monomer will tend to be lower, thereby hampering the handleability. The weight-average molecular weight is preferably within the aforementioned preferred ranges especially when the binder polymer is an aromatic polycarbonate. The weight-average molecular weight 15 according to the present invention is the weight-average molecular weight based on a calibration curve using standard polystyrene by gel permeation chromatography (GPC).

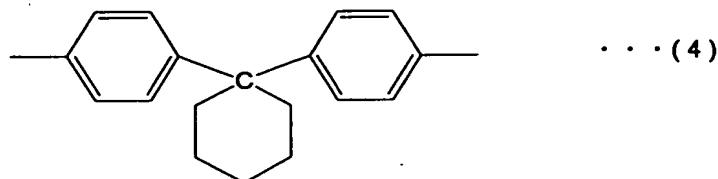
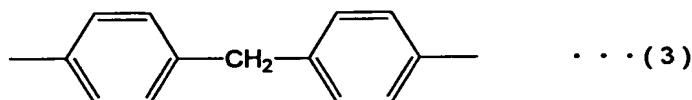
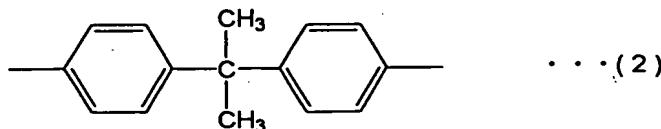
(Aromatic polycarbonate)

20 [0036] An aromatic polycarbonate as the binder polymer is preferably a polymer having a repeating unit represented by the following general formula (1).



[wherein X represents a divalent group represented by

formula (2) below, a divalent group represented by formula (3) below or a divalent group represented by formula (4) below.]



5

10

15

[0037] Compounds having two hydroxyl groups bonded to each divalent group represented by formulas (2), (3) and (4) above are compounds known as bisphenol A, bisphenol F and bisphenol Z, and therefore particularly preferred aromatic polycarbonates for the binder polymer are bisphenol A-type polycarbonates, bisphenol F-type polycarbonates and bisphenol Z-type polycarbonates.

20

[0038] The repeating unit represented by general formula (1) above is preferably included at 40 to 1500 units in the molecule. The aromatic polycarbonate may also contain other repeating units so long as it contains one represented by general formula (1), and it has at least one divalent group represented by formulas

(2) to (4) above. When it includes a repeating unit other than a repeating unit represented by general formula (1), or when it contains different types of repeating units represented by general formula (1), the 5 repeating units may have a random chain structure or a block chain structure.

(Polymer having double bond on a side chain)

[0039] The polymer having an ethylenic unsaturated bond on a side chain as the binder polymer is 10 preferably a polymer obtained by reacting a carboxyl group-containing polymer with at least one monomer selected from the group consisting of : a hydroxyl monomer with an ethylenic unsaturated bond and a hydroxyl group; and a glycidyl monomer with an 15 ethylenic unsaturated bond and a glycidyl group (hereinafter referred to as Polymer 1 having an ethylenic unsaturated bond")

and/or a polymer obtained by reacting a hydroxyl group-containing polymer with at least one monomer 20 selected from the group consisting of: a glycidyl monomer with an ethylenic unsaturated bond and a glycidyl group; and an isocyanate monomer with an ethylenic unsaturated bond and an isocyanate group 25 (hereinafter referred to as Polymer 2 having an ethylenic unsaturated bond") .

[0040] Polymer 1 having an ethylenic unsaturated

bond is a polymer obtained by reaction between the carboxyl group of a carboxyl group-containing polymer and the hydroxyl group of a hydroxyl monomer and/or the glycidyl group of a glycidyl monomer, and the polymer 5 has ethylenic unsaturated bonds introduced at side chains via ester bonds and/or ether bonds.

[0041] Polymer 2 having an ethylenic unsaturated bond is a polymer obtained by reaction between the hydroxyl group of a hydroxyl group-containing polymer 10 and the glycidyl group of a glycidyl monomer and/or the isocyanate group of an isocyanate monomer, and the polymer has ethylenic unsaturated bonds introduced at side chains via ether bonds and/or urethane bonds.

[0042] As a carboxyl group-containing polymer to be 15 used for synthesis of Polymer 1 having an ethylenic unsaturated bond there are preferred one or more polymers selected from the group consisting of: a copolymer of a carboxyl group-containing carboxyl monomer and a monomer which copolymerize with the 20 carboxyl monomer (hereinafter referred to as "Carboxyl Polymer 1"); a polymer obtained by condensation of a phenoxy resin with a polybasic acid compound (hereinafter referred to as "Carboxyl Polymer 2"); and a polymer obtained by condensation of a hydroxyl 25 polymer including a hydroxyl monomer as a monomer unit with a polybasic acid compound (hereinafter referred to

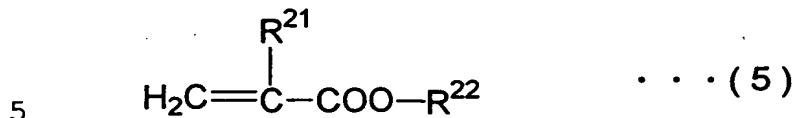
as "Carboxyl Polymer 3").

[0043] As a hydroxyl group-containing polymer to be used for synthesis of Polymer 2 having an ethylenic unsaturated bond, a copolymer of a hydroxyl monomer and 5 a monomer which copolymerize with the hydroxyl monomer, and/or a phenoxy resin is preferred.

[0044] As examples of a carboxyl monomer to be used for synthesis of Carboxyl Polymer 1 there may be mentioned (meth)acrylic acid,  $\alpha$ -bromo(meth)acrylic acid, 10  $\alpha$ -chloro(meth)acrylic acid,  $\beta$ -furyl(meth)acrylic acid,  $\beta$ -styryl(meth)acrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, maleic acid monoesters such as monomethyl maleate, monoethyl maleate and monoisopropyl maleate, fumaric acid, cinnamic acid,  $\alpha$ -cyanocinnamic acid, 15 itaconic acid, crotonic acid and propionic acid. Particularly preferred among these is (meth)acrylic acid. The above-mentioned carboxyl monomers may be used alone or in combinations of two or more. Meanwhile, according to the present invention, 20 "(meth)acrylic" means acrylic or methacrylic, and likewise "(meth)acrylate" means acrylate or methacrylate.

[0045] As a copolymerizable monomer to be used for synthesis of Carboxyl Polymer 1 or Polymer 2 having an ethylenic unsaturated bond there may be mentioned a 25 (meth)acrylic acid esters represented by general formula (5) below, which are preferably one or more

(meth)acrylic acid esters selected from the group consisting of (meth)acrylic acid alkyl ester, (meth)acrylic acid cycloalkyl ester and (meth)acrylic acid cycloalkenyl ester.



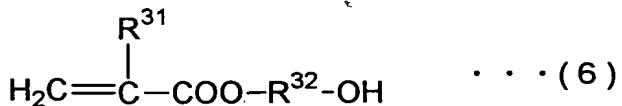
wherein  $\text{R}^{21}$  represents a hydrogen atom or a methyl group and  $\text{R}^{22}$  represents a C1 to C12 alkyl group.  $\text{R}^{22}$  may have a straight-chain structure, a branched structure or a cyclic structure.

10 [0046] As examples of a (meth)acrylic acid alkyl ester there may be mentioned a (meth)acrylic acid methyl ester, a (meth)acrylic acid ethyl ester, (meth)acrylic acid propyl ester, (meth)acrylic acid butyl ester, (meth)acrylic acid pentyl ester, 15 (meth)acrylic acid hexyl ester, (meth)acrylic acid heptyl ester, (meth)acrylic acid octyl ester and (meth)acrylic acid 2-ethylhexyl ester. An example of a (meth)acrylic acid cycloalkyl ester is a isobornyl (meth)acrylate. These may be used alone or in 20 combinations of two or more. Particularly preferred is the use of a combination of (meth)acrylic acid alkyl ester and (meth)acrylic acid cycloalkyl ester.

25 [0047] As examples of a phenoxy resin to be used for synthesis of Carboxyl Polymer 2 or Polymer 2 having an ethylenic unsaturated bond there may be mentioned a

polyhydroxypolyether obtained by polymerization of bisphenol A with epichlorohydrin. The weight-average molecular weight of the phenoxy resin is preferably 10,000 to 100,000. The repeating units of the bisphenol A unit and the epichlorohydrin unit in the polyhydroxypolyether may be in a random chain structure or a block chain structure.

5 [0048] As a hydroxyl monomer to be used for synthesis of Polymer 1 or 2 having an ethylenic 10 unsaturated bond there may be mentioned (meth)acrylic acid hydroxyalkyl ester, and such compound may be represented by the following general formula (6).



15 In this formula,  $\text{R}^{31}$  represents a hydrogen atom or a methyl group, and  $\text{R}^{32}$  represents a C1 to C12 alkylene group.  $\text{R}^{32}$  may have a straight-chain structure, a branched structure or a cyclic structure. A C1 to C6 alkylene group is preferred as  $\text{R}^{32}$ . Particularly preferred as the hydroxyl monomer is 2-hydroxyethyl 20 (meth)acrylate.

25 [0049] The aforementioned hydroxyl monomer may be used as a monomer unit for the hydroxyl polymer used for synthesis of Carboxyl Polymer 3, or for the hydroxyl group-containing polymer used for synthesis of Polymer 2 having an ethylenic unsaturated bond. As

examples of the hydroxyl polymer or hydroxyl group-containing polymer there may be mentioned a copolymer of hydroxyl monomers and (meth)acrylic acid esters. The repeating units of the copolymer may be in a random chain or block chain.

5 [0050] As a polybasic acid compound to be used for synthesis of Carboxyl Polymer 2 or 3 there may be mentioned a polybasic acid or an acid anhydride thereof. As examples of the polybasic acid there may be 10 mentioned a dicarboxylic acid compound, a tricarboxylic acid compound and a tetracarboxylic acid compound, with a dicarboxylic acid compound represented by the following general formula (7) being preferred.



15 As an acid anhydride of a polybasic acid there may be mentioned an acid anhydride corresponding to the aforementioned polybasic acid, among which an acid anhydride of the dicarboxylic acid compound represented by general formula (7) above is preferred.

20 [0051] Thus, Carboxyl Polymer 2 refers to a polymer produced by condensation of a phenoxy resin with a polybasic acid, and/or a polymer produced by ring-opening condensation of a phenoxy resin with a polybasic acid anhydride. Such polymer has a ester bond due to the aforementioned reaction, and an ether bond due to the phenoxy resin. Carboxyl Polymer 3

refers to a polymer produced by condensation of a hydroxyl polymer with a polybasic acid, and/or a polymer produced by ring-opening condensation of a hydroxyl polymer with a polybasic acid anhydride. Such 5 polymer has a ester bond due to the aforementioned reaction.

[0052] In general formula (7) above, R<sup>61</sup> represents a C1 to C18 straight-chain or branched alkylene group, and is preferably a C2 to C10 straight-chain or 10 branched alkylene group and more preferably a C2 to C6 straight-chain or branched alkylene group. As the alkylene group there may be mentioned a methylene group, a ethylene group, trimethylene group, tetramethylene group, a pentamethylene group, a hexamethylene group, a 15 heptamethylene group, a octamethylene group, a nonamethylene group, a decamethylene group, a dimethylmethylen group, a diethylmethylen group, a propylene group, a methylethylene group, a ethylethylene group, a propylethylene group, a 20 isopropylethylene group, a methylpentaethylene group, a ethylhexamethylene group, a dimethylethylene group, a methyltriethylene group, a dimethyltrimethylene group and a octadecylmethylen group.

[0053] Examples of a glycidyl monomer to be used for 25 synthesis of Polymer 1 or 2 having an ethylenic unsaturated bond include: an aliphatic epoxy group-

containing unsaturated compound such as glycidyl (meth)acrylate,  $\beta$ -methylglycidyl methacrylate and allylglycidyl ether; a alicyclic epoxy group-containing unsaturated compound such as 1,2-epoxycyclohexylmethyl (meth)acrylate, among which glycidyl (meth)acrylate is preferred.

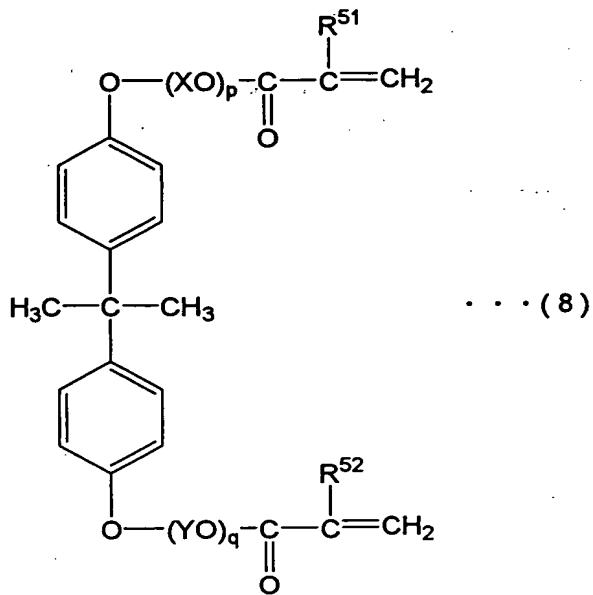
[0054] As examples of an isocyanate monomer to be used for synthesis of Polymer 2 having an ethylenic unsaturated bond there may be mentioned a aliphatic isocyanate unsaturated compound such as alkyl (meth)acrylate isocyanate. Examples of the alkyl (meth)acrylate isocyanate include ethyl (meth)acrylate isocyanate, methyl (meth)acrylate isocyanate and propyl (meth)acrylate isocyanate, among which ethyl (meth)acrylate isocyanate is preferred.

(Photopolymerizable compound)

[0055] The photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond (hereinafter referred to simply as "photopolymerizable compound" or "component (B)") in the photosensitive resin composition may consist of a single or plurality of photopolymerizable compounds.

[0056] The photopolymerizable compound preferably comprises a bisphenol A-based (meth)acrylate compound, and the bisphenol A-based (meth)acrylate compound is preferably a compound represented by the following

general formula (8).



[0057] In general formula (8) above, R<sup>51</sup> and R<sup>52</sup> each independently represents a hydrogen atom or a methyl group. X and Y each independently represents a C2 to C6 alkylene group, and preferably each is independently a ethylene group or a propylene group, and more preferably both are a ethylene group.

[0058] In general formula (8) above, p and q are positive integers selected so that p + q = 4 to 40, and are preferably integers of 6 to 34, more preferably 8 to 30, even more preferably 8 to 28, particularly preferably 8 to 20, very preferably 8 to 16 and most preferably 8 to 12. If p + q is less than 4, compatibility with the binder polymer (component (A)) will tend to be reduced, and if p + q is greater than

40 the increased hydrophilicity will tend to result in higher moisture absorption of the cured layer.

[0059] The aromatic ring in general formula (8) may have a substituent, and as examples of the substituents there may be mentioned a halogen atom, a C1 to C20 alkyl group, a C3 to C10 cycloalkyl group, a C6 to C18 aryl group, a phenacyl group, an amino group, a C1 to C10 alkylamino group, a C2 to C20 dialkylamino group, a nitro group, a cyano group, a carbonyl group, a mercapto group, a C1 to C10 alkylmercapto group, an allyl group, a hydroxyl group, a C1 to C20 hydroxyalkyl group, a carboxyl group, a C2 to C11 carboxyalkyl group, a C2 to C11 acyl group, a C1 to C20 alkoxy group, a C1 to C20 alkoxy carbonyl group, a C2 to C10 alkyl carbonyl group, a C2 to C10 alkenyl group, a C2 to C10 N-alkyl carbamoyl group, a heterocyclic ring-containing group, and an aryl group substituted with these substituents. The substituents above may form fused rings, and hydrogen atoms in the substituents may be replaced with the aforementioned substituent such as halogen atom. If two or more substituents are present, the two or more substituents may be the same or different.

[0060] As examples of a compound represented by general formula (8) there may be mentioned 2,2-bis(4-((meth)acryloxy polyethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-

( (meth)acryloxypropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxypropoxy)phenyl)propane and 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxyethoxypolypropoxy)phenyl)propane,  
 any one or two or more of which may be used in  
 5 combination.

[0061] As examples of the 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxyethoxy)phenyl)propane there may be  
 mentioned 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxydiethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 10 ( (meth)acryloxytriethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxytetraethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxpentaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxyhexaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxyheptaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 15 ( (meth)acryloxyoctaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxynonaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxydecaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxyundecaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 20 ( (meth)acryloxydodecaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxytridecaethoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-  
 ( (meth)acryloxytetradecaethoxy)phenyl)propane, 2,2-  
 bis(4- ( (meth)acryloxpentadecaethoxy)phenyl)propane and  
 2,2-bis(4- ( (meth)acryloxyhexadecaethoxy)phenyl)propane.

[0062] 2,2-Bis(4-  
 25 ( (meth)acryloxpentaethoxy)phenyl)propane is  
 commercially available as BPE-500 (trade name of Shin

Nakamura Chemical Industries Co., Ltd.), and 2,2-bis(4-((meth)acryloxpentadecaethoxy)phenyl)propane is commercially available as BPE-1300 (trade name of Shin Nakamura Chemical Industries Co., Ltd.).

5 [0063] As examples of 2,2-bis(4-((meth)acryloxypropoxy)phenyl)propanes there may be mentioned 2,2-bis(4-((meth)acryloxydipropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxytripropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxytetrapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxpentapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxyhexapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxyheptapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxyoctapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxynonapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxydecapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxyundecapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxydodecapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxytridecapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxytetradecapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-((meth)acryloxpentadecapropoxy)phenyl)propane and 2,2-bis(4-((meth)acryloxyhexadecapropoxy)phenyl)propane.

20 [0064] As examples of 2,2-bis(4-((meth)acryloxyethoxypolypropoxy)phenyl)propanes there may be mentioned 2,2-bis(4-

((meth)acryloxydiethoxyoctapropoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-

((meth)acryloxytetraethoxytetrapropoxy)phenyl)propane

and 2,2-bis(4-

5 ((meth)acryloxyhexaethoxyhexapropoxy)phenyl)propane.

[0065] Derivatives of a bisphenol A-based (meth)acrylate compound may also be used, and as such derivatives there may be mentioned a compound obtained by addition of acrylic acid to bisphenol A-diepoxy 10 (DGEBA), which is commercially available as, for example, VISCOAT #540 (trade name of Osaka Organic Chemical Industries Co., Ltd.).

[0066] As examples of a photopolymerizable compound other than bisphenol A-based (meth)acrylate compound 15 which can be used as the photopolymerizable compound there may be mentioned tricyclodecanedimethanol di(meth)acrylate; neopentylglycol-modified trimethylolpropane di(meth)acrylate; a compound obtained by reacting an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid 20 with a polyhydric alcohol; a compound obtained by reacting an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid with a glycidyl group-containing compound; an urethane monomer such as (meth)acrylate compound having an urethane bond in the molecule; nonylphenyldioxylene (meth)acrylate; 25  $\gamma$ -chloro- $\beta$ -hydroxypropyl- $\beta'$ -(meth)acryloyloxyethyl-o-phthalate;  $\beta$ -hydroxyethyl- $\beta'$ -(meth)acryloyloxyethyl-o-

phthalate;  $\beta$ -hydroxypropyl- $\beta'$ -(meth)acryloyloxyethyl-o-phthalate; (meth)acrylic acid alkyl ester; EO-modified nonylphenyl (meth)acrylate and the like. Tricyclodecanemethanol di(meth)acrylate is suitable for 5 increasing the Tg of the cured photosensitive resin composition.

[0067] As examples of a compound obtained by reacting a  $\alpha, \beta$ -unsaturated carboxylic acid with a polyhydric alcohol there may be mentioned a 10 polyethyleneglycol di(meth)acrylate having 2 to 14 ethylene groups, a polypropyleneglycol di(meth)acrylate having 2 to 14 propylene groups, trimethylolpropane di(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, trimethylolpropaneethoxy tri(meth)acrylate, trimethylolpropanediethoxy tri(meth)acrylate, 15 trimethylolpropanetriethoxy tri(meth)acrylate, trimethylolpropanetetraethoxy tri(meth)acrylate, trimethylolpropanepentaethoxy tri(meth)acrylate, tetramethylolmethane tri(meth)acrylate, 20 tetramethylolmethane tetra(meth)acrylate, a polypropyleneglycol di(meth)acrylate having 2 to 14 propylene groups, dipentaerythritol penta(meth)acrylate and dipentaerythritol hexa(meth)acrylate.

[0068] Two or more different photopolymerizable 25 compounds of the aforementioned photopolymerizable compounds are preferably used in combination for the

photosensitive resin composition of the present invention. A preferred combination of photopolymerizable compounds is a combination of a tri- or greater functional photopolymerizable compound and a 5 monofunctional or difunctional photopolymerizable compound. Including a tri- or greater functional photopolymerizable compound can yield a cured photosensitive resin composition having a  $T_g$  in the satisfactory range (100 to 180°C). From the standpoint of the shrinkage ratio after curing, an acrylate-based photopolymerizable compound is preferably included in 10 the photopolymerizable compound.

(Photopolymerization initiator)

[0069] The photopolymerization initiator 15 (hereinafter, "component (C)") in the photosensitive resin composition may be any one which enables polymerization of the photopolymerizable compound and is not particularly restricted, but it is preferably a photopolymerization initiator which produces free 20 radicals by ultraviolet light or visible light rays.

[0070] As the photopolymerization initiator there may be mentioned : benzoin ethers such as benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin propyl ether, benzoin isobutyl ether and benzoin phenyl ether; 25 benzophenones such as benzophenone,  $N,N'$ -tetramethyl-4,4'-diaminobenzophenone (Michler's ketone) and  $N,N'$ -

tetraethyl-4,4'-diaminobenzophenone; benzyl ketals such as benzylidimethyl ketal (IRGACURE 651, Chiba Specialty Chemicals) and benzyl diethyl ketal; acetophenones such as 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, p-tert-  
5 butyldichloroacetophenone and p-dimethylaminoacetophenone; xanthones such as 2,4-dimethylthioxanthone and 2,4-diisopropylthioxanthone, hydroxycyclohexylphenyl ketone (IRGACURE 184, Chiba Specialty Chemicals); 1-(4-isopropylphenyl)-2-hydroxy-  
10 2-methylpropan-1-one (DAROCURE 1116, Merck); 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (DAROCURE 1173, Merck) and 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one, any of which may be used alone or in combinations of two or more.

[0071] A preferred photopolymerization initiator is 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone from the standpoint of excellent compatibility and low yellowing, and this compound is commercially available as IRGACURE 184 (trade name of Chiba Specialty Chemicals Co., Ltd.).

(Content of photosensitive resin composition)

[0072] Components (A), (B) and (C) are preferably present in the following content. Specifically, the content of component (A) is preferably 30 to 90 parts by weight, and more preferably 45 to 70 parts by weight, with respect to 100 parts by weight as the total of component (A) and component (B). If the content of component (A) is less than 30 parts by weight with  
20  
25

respect to 100 parts by weight as the total of component (A) and component (B), the cured product will tend to be brittle and the coatability will tend to be poor for formation of the photosensitive element. If 5 the content is greater than 90 parts by weight, the photosensitivity will tend to be reduced.

[0073] The content of component (B) is preferably 10 to 70 parts by weight, and more preferably 30 to 55 parts by weight, with respect to 100 parts by weight as the total of component (A) and component (B). If the 10 content of component (B) is less than 10 parts by weight with respect to 100 parts by weight as the total of component (A) and component (B), the photosensitivity will tend to be reduced, and if the 15 content is greater than 70 parts by weight, the cured product will tend to be brittle and the coatability will tend to be poor for formation of the photosensitive element.

[0074] The content of component (C) is preferably 20 0.1 to 20 parts by weight, and more preferably 0.2 to 10 parts by weight, with respect to 100 parts by weight as the total of component (A) and component (B). If the content of component (C) is less than 0.1 part by weight with respect to 100 parts by weight as the total 25 of component (A) and component (B), the photosensitivity will tend to be reduced, and if the

content is greater than 20 parts by weight, absorption will be increased on the surface of the composition during light exposure, whereby photocuring of the interior will tend to be insufficient.

5 (Other added components)

[0075] If necessary, components other than components (A), (B) and (C) may be added, including a photopolymerizable compound having one or more cationic polymerizable cyclic ether groups in the molecule 10 (oxetane compounds and the like), a cationic polymerization initiator, a dye such as malachite green, a photoinduced color generator such as tribromophenylsulfone and leuco crystal violet, a thermal coloration preventer, a plasticizer such as p-toluenesulfonamide, a pigment, a filler, an antifoaming 15 agent, a flame retardant, a stabilizer, a tackifying agent, a leveling agent, a release promoter, an antioxidant, a perfume, an imaging agent, a thermal crosslinking agent and the like, at about 0.01 to 20 parts by weight of each with respect to 100 parts by 20 weight of the total of component (A) and component (B). These additives may be used alone or in combinations of two or more.

(Photosensitive element)

25 [0076] The photosensitive element of the invention comprises a support and a photosensitive resin

composition layer containing the aforementioned photosensitive resin composition of the present invention formed on the support, and the photosensitive element may be further comprises a protective film 5 covering the photosensitive resin composition layer.

[0077] The photosensitive resin composition layer may be formed by dissolving, if necessary, the photosensitive resin composition in a solvent such as methanol, ethanol, acetone, methyl ethyl ketone, methyl 10 cellosolve, ethyl cellosolve, toluene, N,N-dimethylformamide or propyleneglycol monomethyl ether, or in a mixture of these solvents, to form a solution with a solid portion of about 25 to 70 wt%, and then applying the solution by a publicly known process using 15 a roll coater, comma coater, gravure coater, air knife coater, die coater, bar coater or the like, onto the support and drying it.

[0078] The drying may be conducted at 70 to 150°C for about 5 to 30 minutes, and the amount of residual 20 organic solvent in the photosensitive resin composition layer is preferably no greater than 2 wt% from the viewpoint of preventing dispersion of the organic solvent during the subsequent steps. When the photosensitive element comprises a protective film, the protective film is preferably used to cover the formed 25 photosensitive resin composition layer after drying of

the organic solvent solution.

[0079] The support used may be a polymer film with heat resistance and solvent resistance, such as polyethylene terephthalate, polypropylene, polyethylene, 5 polyester or polyimide, and the protective film used may be a polymer film with heat resistance and solvent resistance, such as polyethylene or polypropylene. The thickness of these polymer films is preferably 1 to 100  $\mu\text{m}$ . The protective film preferably is one which 10 results in lower adhesive force between the photosensitive resin composition layer and the protective film than between the photosensitive resin composition layer and the support, while a low fish-eye film is also preferred.

[0080] The thickness of the photosensitive resin composition layer in the photosensitive element is preferably about 1 to 100  $\mu\text{m}$  after drying. The film thickness precision in this case is preferably  $\pm 2 \mu\text{m}$ , more preferably  $\pm 1.0 \mu\text{m}$  and particularly preferably  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  based on the film thickness of the photosensitive 20 resin composition layer after drying. If the film thickness precision is outside of the range of  $\pm 2 \mu\text{m}$ , the photosensitive resin composition layer will not be uniformly laminated on the substrate, rendering non-uniform the film thickness of the spacer layer in the 25 optical disk, lowering the precision of information

reading from the optical disk, and tending to reduce the optical disk manufacturing yield. Here, according to the present invention, the film thickness precision is the difference with respect to the film thickness after curing of the photosensitive resin composition layer, and it is the average of 17 points measured at spacings of 20 mm in the film width direction (340 mm).

[0081] The moisture absorption of the photosensitive resin composition layer after curing is preferably no greater than 2%, more preferably no greater than 1.5% and even more preferably no greater than 1%. If the moisture absorption is greater than 2%, the photosensitive resin composition layer may undergo thermal expansion under high temperature conditions, and when used in an optical disk it may cause deformation of the recording layer. The moisture absorption according to the present invention is determined by cutting out a 5 cm x 5 cm size piece from the cured photosensitive element and removing the support or the protective film as well, subsequently immersing it in purified water at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  for 24  $\pm 1$  hours and using the difference between the weight of the cured film and the weight of the cured film before immersion in the formula  $(M_2 - M_1) / M_1 \times 100$  (%).

[0082] The light transmittance of the cured photosensitive resin composition layer is preferably at

least 85%, more preferably at least 90% and even more preferably at least 95% for light at a wavelength of 405 nm. If the light transmittance is less than 85%, the precision of information reading from the recording 5 layer by the laser will tend to be lower, when the layer is used in an optical disk. According to the present invention, the light transmittance is obtained by bonding the photosensitive resin composition layer with a transparent substrate under pressure and 10 determining the difference in light transmittance (405 nm light wavelength) between the substrate with the cured photosensitive resin composition layer (20  $\mu\text{m}$  thickness) and the substrate without the photosensitive resin composition layer.

15 [0083] The refractive index of the cured photosensitive resin composition layer is preferably the same as the refractive index of the transparent substrate in the optical disk, and the value is preferably about 1.5. The refractive index is the refractive index of the cured product obtained for 20 light with a wavelength of 633 nm, using as the sample a glass substrate carrying the cured photosensitive resin composition layer.

25 [0084] The birefringence of the cured photosensitive resin composition layer is preferably no greater than 30 nm, more preferably no greater than 20 nm and even

more preferably no greater than 15 nm for light with a wavelength of 633 nm. If the birefringence is greater than 30 nm, the circular polarized light of the reproduction light will be converted to elliptical 5 polarized light, tending to lower the light quantity and reduce the optical disk reading precision.

[0085] The photosensitive element may be stored, for example, as a sheet, or as a roll wound on a cylindrical winding core via a protective film. The 10 winding core may be plastic such as, for example, polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, polyvinyl chloride resin, ABS resin (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer) or the like. When the element is wound as a roll, it is preferably 15 wound so that the support is on the outer side. The edges of the wound photosensitive element roll are preferably provided with edge separators from the viewpoint of edge protection, and preferably with moisture-resistant edge separators from the viewpoint 20 of edge fusion resistance. The packing method is preferably wrapping with a black sheet with low moisture permeability.

[0086] The following method may be mentioned as a method of laminating the photosensitive element on a 25 transparent substrate (optical disk substrate) or recording layer, for manufacture of an optical disk.

[0087] First, in cases where a protective film is present in the photosensitive element, the protective film may be removed and the photosensitive resin composition layer heated to about 20 to 130°C while 5 being bonded to a transparent substrate (polycarbonate, polymethyl methacrylate or the like) at a pressure of about 0.1 to 1 MPa (about 1 to 10 kgf/cm<sup>2</sup>) (bonding under pressure via a support) for lamination of the photosensitive resin composition layer onto the 10 transparent substrate. The lamination may be carried out under reduced pressure circumstance, and there are no particular restrictions on the laminated surface.

[0088] After removing the support, the laminated photosensitive resin composition layer is subjected to 15 pressure bonding with a die (stamper) having cut pits or grooves, at a pressure of about 0.1 to 1 MPa (about 1 to 10 kgf/cm<sup>2</sup>). The pressure bonding may also be carried out under reduced pressure circumstance. After die pressure bonding, the photosensitive resin 20 composition may be irradiated with active light rays to form a cured photosensitive resin composition layer having pits or grooves. The light source for the active rays may be a publicly known light source which emits ultraviolet rays or visible light rays, such as a 25 carbon arc lamp, mercury vapor arc lamp, high-pressure mercury lamp or xenon lamp.

[0089] The photosensitive resin composition of the present invention is useful not only as a spacer layer for an optical disk, but also as any protective film or spacer layer for uses which require transparency.

5 Examples of such uses include protective films for optical disks, protective films attached to front/back side adherends of solar cells, and the like. In order to provide a photosensitive resin composition with excellent environmental resistance while avoiding 10 impaired energy efficiency for a solar cell, the light transmittance is preferably 85% or greater, more preferably 90% or greater and especially preferably 95% or greater with respect to light of a wavelength of 800 nm.

15 [Examples]

[0090] Preferred examples of the present invention will now be explained in more detail, with the understanding that these examples are not limitative on the present invention.

20 [Preparation of photosensitive resin compositions]

(Preparation Examples 1 to 5 and 11 to 21)

[0091] The components listed in Table 1 were mixed to obtain solutions. The solutions obtained in Preparation Examples 1 to 5 were used as Solutions 1 to 25 5. The components listed in Tables 2 and 3 were also mixed to obtain solutions. The solutions obtained in

Preparation Examples 11 to 21 were used as Solutions 11 to 21.

[Table 1]

Composition		Content (g)				
		Preparation Example 1	Preparation Example 2	Preparation Example 3	Preparation Example 4	Preparation Example 5
Component (A)	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 30,000 and dispersity of 6.8, obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and isobornyl methacrylate at wt. ratio of 20:60:20 and condensing with 2-hydroxyethyl methacrylate, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	120 (60 by solid wt.)	-	-	-	-
	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 15,000 and dispersity of 3.6, obtained by copolymerizing methacrylic acid and methyl methacrylate at wt. ratio of 13:87 and condensing with 2-hydroxyethyl methacrylate, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (5/5, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	-	120 (60 by solid wt.)	120 (60 by solid wt.)	-	-
	Aromatic polycarbonate (bisphenol Z type) resin with wt. av. mol. wt. 50,000, dissolved in toluene to a nonvolatile content of 30%	-	-	-	167 (50 by solid wt.)	-
	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 75,000 and dispersity of 2.5, obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and dimethylaminoethyl methacrylate at wt. ratio of 4.5:94.5:1.0, dissolved in toluene/propylene glycol monomethyl ether (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 40%	-	-	-	-	112.5 (45 by solid wt.)
Component (C)	1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone	6	6	6	6	-
	2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one	-	-	-	-	6
Solvent	Methyl ethyl ketone	15	15	15	15	15

[Table 2]

Composition		Content (g)		
		Preparation Example 11	Preparation Example 12	Preparation Example 13
Component (A)	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 35,000 and dispersity of 6.8, obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and isobornyl methacrylate at wt. ratio of 14:50:36 and condensing with 2-hydroxyethyl methacrylate, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	120 (60 by solid wt.)	-	-
	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 65,000 and dispersity of 4.2, obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and isobornyl methacrylate at wt. ratio of 14:50:36 and condensing with 2-hydroxyethyl methacrylate, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	-	120 (60 by solid wt.)	-
	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 65,000 and dispersity of 4, obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and isobornyl methacrylate at wt. ratio of 15.5:48.5:36 and condensing with 2-hydroxyethyl methacrylate, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	-	-	120 (60 by solid wt.)
Component (C)	1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone	6	6	6
	2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one	-	-	-
Solvent	Methyl ethyl ketone	15	15	15

[Table 2]

Composition		Content (g)	
		Preparation Example 14	Preparation Example 15
Component	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 65,000 and dispersity of 3.9, obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and isobornyl methacrylate at wt. ratio of 7:57:36 and condensing with 2-hydroxyethyl methacrylate, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	120 (60 by solid wt.)	-
(A)	Copolymer with wt.-av. mol. wt. 75,000 and dispersity of 2.5, obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and dimethylamino ethylmethacrylate at wt. ratio of 4.5:94.5:1.0, dissolved in toluene/propylene glycol monomethyl ether (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 40%	-	112.5 (45 by solid wt.)
Component	1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone	6	-
(C)	2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one	-	6
Solvent	Methyl ethyl ketone	15	15

[Table 3]

Composition		Content (g)					
		Preparation Example 16	Preparation Example 17	Preparation Example 18	Preparation Example 19	Preparation Example 20	Preparation Example 21
Compon ent (A)	Copolymer (wt.-av. mol. wt: 30,000; dispersity: 6.8), obtained by reacting a compound having a (meth)acryloyl group with the carboxyl group of a copolymer obtained by copolymerizing methacrylic acid, methyl methacrylate and isobornyl methacrylate at wt. ratio of 14:50:36, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (6/4, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	120 (60 by solid wt.)	-	-	-	-	-
	Copolymer (wt.-av. mol. wt: 15,000; dispersity: 3.6), obtained by reacting a compound having a (meth)acryloyl group with the carboxyl group of a copolymer obtained by copolymerizing methacrylic acid and methyl methacrylate at wt. ratio of 13:87, dissolved in methyl ethyl ketone/toluene (5/5, wt. ratio) to a nonvolatile content of 50%	-	120 (60 by solid wt.)	120 (60 by solid wt.)	-	-	-
	Polymer (wt. av. mol. wt: 60,000; dispersity: 4.1), obtained by dissolving phenoxy resin in cyclohexane/toluene (177/96, wt. ratio) and adding ethyl methacrylate isocyanate, prepared to a nonvolatile content of 33%	-	-	-	182 (60 by solid wt.)	-	-
	Aromatic polycarbonate (bisphenol Z type) resin with wt. av. mol. wt. 50,000, dissolved in toluene to a nonvolatile content of 30%	-	-	-	-	167 (50 by solid wt.)	167 (50 by solid wt.)
Compon ent (C)	1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone	6	6	6	6	6	6
	2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one	-	-	-	-	-	-
Solven t	Methyl ethyl ketone	15	15	15	15	15	15

(Examples 1 to 4 and 11 to 19, and Comparative Examples

1 , 11 and 12)

[0092] The components listed in Table 4 were dissolved in Solutions 1 to 5 obtained in Preparation Examples 1 to 5 to obtain photosensitive resin composition solutions. The components listed in Table 5 were dissolved in Solutions 11 to 15 obtained in Preparation Examples 11 to 15 to obtain photosensitive resin composition solutions. The components listed in Table 6 were dissolved in Solutions 16 to 21 obtained in Preparation Examples 16 to 21 to obtain photosensitive resin composition solutions.

[Table 4]

Composition	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Comp. Ex. 1
Solution obtained in preparation example	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4	Solution 5
Compon ent (B) (units : g)	HD-N <sup>1</sup>	16	16	16	25
	DPHA <sup>2</sup>	12	12	12	-
	ATMPT <sup>3</sup>	-	-	-	25
	VISCOAT #540 <sup>4</sup>	12	12	-	-
	BPE-10 <sup>5</sup>	-	-	12	-
	TMCH-5 <sup>6</sup>	-	-	-	35

[Table 5]

Composition		Example 11	Example 12	Example 13	Example 14	Comp. Ex. 11
Solution obtained in preparation example		Solution 11	Solution 12	Solution 13	Solution 14	Solution 15
Compon ent (B) (units : g)	HD-N <sup>1</sup>	16	16	16	16	-
	DPHA <sup>2</sup>	12	12	12	12	-
	ATMPT <sup>3</sup>	-	-	-	-	-
	VISCOAT #540 <sup>4</sup>	12	12	12	12	-
	BPE-10 <sup>5</sup>	-	-	-	-	20
	TMCH-5 <sup>6</sup>	-	-	-	-	35

[Table 6]

Composition		Example 15	Example 16	Example 17	Example 18	Example 19	Comp. Ex. 12
Solution obtained in preparation example		Solution 16	Solution 17	Solution 18	Solution 19	Solution 20	Solution 21
Compon ent (B) (units : g)	HD-N <sup>1</sup>	16	16	16	10	25	-
	DPHA <sup>2</sup>	12	12	12	-	-	-
	ATMPT <sup>3</sup>	-	-	-	30	25	-
	VISCOAT #540 <sup>4</sup>	12	12	-	-	-	-
	BPE-10 <sup>5</sup>	-	-	12	-	-	25
	TMCH-5 <sup>6</sup>	-	-	-	-	-	-
	A-BPE-4 <sup>7</sup>	-	-	-	-	-	25
	A-DCP <sup>8</sup>	-	-	-	10	-	-

5 [0093] Reference numerals \*1 to \*8 in the tables indicate the following.

\*1: Hexanediol dimethacrylate (by Shin Nakamura Chemical Industries Co., Ltd.)

\*2: Dipentaerythritol hexaacrylate (by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

\*3: Trimethylolpropane triacrylate (by Shin Nakamura Chemical Industries Co., Ltd.)

\*4: Bisphenol A-diepoxy-acrylic acid adduct (repeating

unit n = 1.2) (by Osaka Organic Chemical Industries Co., Ltd.)

\*5: Compound of general formula (8) wherein R<sup>51</sup> and R<sup>52</sup> are methyl, X and Y are ethylene groups, and p+q = 10 (mean value) (by Shin Nakamura Chemical Industries Co., Ltd.)

\*6: Trimethylhexamethylene diisocyanate-based urethane diacrylate (sample, by Hitachi Chemical Co., Ltd.)

\*7: Compound of general formula (8) wherein R<sup>51</sup> and R<sup>52</sup> are methyl, X and Y are ethylene groups, and p+q = 4 (mean value) (by Shin Nakamura Chemical Industries Co., Ltd.)

\*8: Tricyclodecanedimethanol diacrylate (by Shin Nakamura Chemical Industries Co., Ltd.)

15 [Fabrication of photosensitive elements]

(Examples 5 to 8 and 20 to 28 and Comparative Examples 2, 13 and 14)

[0094] Next, each of the solutions of the examples and comparative examples was uniformly coated onto a 19  $\mu\text{m}$ -thick polyethylene terephthalate film (PET film) (G2-19, trade name of Teijin Co., Ltd.) and dried for 10 minutes at 100°C with a hot-air convection drier, after which it was protected with a polyethylene protective film (NF-15, trade name of Tamapor Co., Ltd.; tensile strength in film lengthwise direction: 16 MPa, tensile strength in film widthwise direction: 12

MPa), to obtain a photosensitive element. The film thickness of the dried photosensitive resin composition layer was 12  $\mu\text{m}$ . The elements using the solutions of Examples 1 to 4 and Comparative Example 1 correspond to Examples 5 to 8 and Comparative Example 2, respectively. The elements using the solutions of Examples 11 to 19 and Comparative Examples 11 to 12 correspond to Examples 20 to 28 and Comparative Examples 13 to 14.

[0095] Next, the photosensitive elements of the examples and comparative examples were evaluated for curing degree, light transmittance, glass transition temperature, moisture absorption, refractive index, birefringence and film thickness precision, in the manner described below. The photosensitive elements of Examples 5 to 8 and Comparative Example 2 were subjected to an environmental acceleration test in the manner described below. In the evaluations and tests, the lamination was carried out using a heat roll with a roll external diameter of 87.5  $\text{mm}\varphi$  and a cylinder inner diameter of 40  $\text{mm}\varphi$ , having silicon rubber (3 mm thickness) with a 70° hardness on the outside of the roll.

[Measurement of curing degree]

[0096] An infrared spectrophotometer (HORIBA FT-200, Horiba Laboratories Co., Ltd.) was used to determine the peak height at  $812 \text{ cm}^{-1}$ , as the characteristic

absorption for out-of-plane bending vibration of acrylic bonds in the photopolymerizing compound in the photosensitive resin composition layer, for the photosensitive element before and after ultraviolet 5 irradiation, and the curing degree for the photosensitive resin composition layer was determined from the height ratio. Fig. 6 shows an example of infrared absorption spectrum variation before and after ultraviolet irradiation. The curing degrees were 10 measured before and after increasing the ultraviolet exposure dose by 100 mJ units, and the portions which had within 2 to 3% change of the curing degree after increase compared to the curing degree before increase were considered to have saturated photocuring, in which 15 case the exposure dose before increase was recorded as the optimum value for curing.

[Measurement of light transmittance]

[0097] First, a heat roll at 50°C was used for lamination at a pressure of 0.5 MPa and a speed of 0.2 20 m/min, releasing the protective film of the photosensitive element while contacting the photosensitive resin composition layer with a polycarbonate (PC) substrate, to produce a three-layer structure comprising the PC substrate, photosensitive 25 resin composition layer and PET film in that order. The photosensitive resin composition layer was then

cured by ultraviolet irradiation from the PET film side using a large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp, to obtain an evaluation sample. The light 5 transmittance was measured using the sample at 60 minutes after photocuring.

[0098] The evaluation sample obtained by the method described above was placed at the measuring end of a UV spectrophotometer (Model 228A W Beam spectrophotometer 10 by Hitachi Laboratories Co., Ltd.), the PC substrate was placed at the reference end, continuous measurement was carried out for 900 to 190  $\mu\text{m}$  in T% mode, and the difference in the light transmittance was measured by reading the value at 405 nm.

15 [Measurement of glass transition temperature (Tg)]

[0099] In Examples 5 to 8 and Comparative Example 2, TMA was used to measure the Tg in the following manner. The photosensitive resin composition layer of the photosensitive element was subjected to ultraviolet 20 irradiation using a large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp, the cured film was cut out to a 4 mm x 20 mm size to prepare a sample for Tg measurement, and a TMA120 (by Seiko Instruments, Inc.) was used for 25 measurement of the Tg after photocuring of the photosensitive resin composition layer. The measuring

conditions were a temperature range of 0 to 200°C, a temperature-elevating rate of 5°C/min, a load of 3 g, and tensile mode.

[0100] For Examples 20 to 28 and Comparative Examples 13 to 14, DMA was used for measurement of the Tg in the following manner. The photosensitive resin composition layer of the photosensitive element was subjected to ultraviolet irradiation using a large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp, the cured film was cut out to a 6 mm x 35 mm size to prepare a sample for Tg measurement, and an RSA-II viscoelastic analyzer (Rheometrics) was used for measurement of the dynamic viscoelasticity under the conditions listed below and with a temperature range of 0 to 200°C, a temperature elevating rate of 5°C/min and under tensile mode, to determine the Tg of the photosensitive resin composition layer after photocuring.

Options: Auto Tension Adjustment

20 Mode: Static Force Tracking Dynamic Force

Auto Tension Direction: Tension

Initial Static Force: 70 g

[Measurement of moisture absorption]

[0101] A large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp was used for ultraviolet irradiation and the cured

film was cut out to a 5 cm x 5 cm size to prepare a sample for moisture absorption measurement, after which the moisture absorption of the photosensitive resin composition layer after photocuring was measured in the 5 manner described below, according to JIS K-7209. First, the obtained sample was weighed, and the value was recorded as  $M_1$ . It was then immersed in purified water at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  for  $24 \pm 1$  hours. After immersion, the sample was removed from the purified water, the water droplets 10 were wiped off and the sample was weighed, recording the value as  $M_2$ . The moisture absorption was determined by the formula  $(M_2 - M_1) / M_1 \times 100$  (%).

[Measurement of refractive index]

[0102] A heat roll at  $50^\circ\text{C}$  was used for lamination at a pressure of 0.5 MPa and a speed of 0.2 m/min, releasing the protective film of the photosensitive element while contacting the photosensitive resin composition layer with a glass substrate (4 cm x 4 cm), and the photosensitive resin composition layer was 15 subjected to ultraviolet irradiation using a large-size UV irradiator (ORM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp to prepare a refractive index measurement sample, after which a 2010 prism coupler (Metronic Co., Ltd.) was used to measure 20 the refractive index of the cured photosensitive resin composition layer at a wavelength of 633 nm. The 25

measurement was carried out in both TE mode and TM mode, and the average of both values was calculated as the measurement value.

[Measurement of birefringence]

5 [0103] A heat roll at 50°C was used for lamination at a pressure of 0.5 MPa and a speed of 0.2 m/min, releasing the protective film of the photosensitive element while contacting the photosensitive resin composition layer with a glass substrate (4 cm x 4 cm),  
10 and the photosensitive resin composition layer was then irradiated with ultraviolet rays using a large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp, to obtain a birefringence evaluation sample, after which an ADR-  
15 100XY (by Oak Corp.) was used to measure the birefringence of the photosensitive resin composition layer at 633 nm after curing. The measurement was carried out at 9 points on the sample, and the average of the 9 points was recorded.

20 [Measurement of film thickness precision]

[0104] A heat roll at 23°C was used for lamination at a pressure of 0.4 MPa and a speed of 1 m/min, releasing the protective film of the photosensitive element while contacting the photosensitive resin composition layer with a glass substrate (4 cm x 4 cm),  
25 and the photosensitive resin composition layer was then

irradiated with ultraviolet rays using a large-size UV  
irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a  
high-pressure mercury vapor lamp, to obtain a film  
thickness precision measurement sample, after which the  
5 film thickness of the cured photosensitive resin  
composition layer was measured using an MS-5C contact  
film thickness measuring instrument (Nikon Co., Ltd.),  
and the difference with 20  $\mu\text{m}$  was recorded as the film  
thickness precision. The measurement was carried out  
10 at spacings of 20 mm in the film width direction (340  
mm), and the average of 17 measurements was recorded.

[Environmental acceleration test]

[0105] A heat roll at 50°C was used for lamination  
at a pressure of 0.5 MPa and a speed of 0.2 m/min,  
15 releasing the protective film of the photosensitive  
element while contacting the photosensitive resin  
composition layer with a 12 cm diameter PC substrate,  
to produce a laminated structure comprising the PC  
substrate, photosensitive resin composition layer and  
20 PET film in that order. After releasing the PET film  
from the resulting laminated structure, a stamper was  
contacted with the photosensitive resin composition  
layer, and a heat roll at 50°C was used for lamination  
at a pressure of 0.5 Mpa and a speed of 0.05 m/min to  
25 transfer pits to the photosensitive resin composition  
layer. After transfer of the pits, the stamper was

released to obtain a disk comprising the PC substrate and the pit-formed photosensitive resin composition layer. The photosensitive resin composition layer of the obtained disk was then irradiated with ultraviolet rays at 2 J/cm<sup>2</sup> using a large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp, to obtain an environmental acceleration test sample.

[0106] The obtained environmental acceleration test sample was allowed to stand for 314 hours in a thermo-hygrostat at 70°C, 90% RH. The shapes of the pits in each sample were observed before and after the test using a scanning electron microscope (S-4500, product of Hitachi Laboratories Co., Ltd.).

[15] [Measurement of crosslinking density]

[0107] The crosslinking density of the cured photosensitive resin composition was calculated according to the following formula (1), based on the results of measurement of the storage elastic modulus in the dynamic viscoelasticity measurement described above.

$$\rho = E' / 3\varphi RT \quad (1)$$

An example of the method for calculating the crosslinking density will now be explained. Fig. 7 is 25 an illustration showing the measurement results for the dynamic viscoelasticity of the photosensitive element

of Example 20. For the cured film of the photosensitive resin composition of Example 20, the temperature which exhibited the maximum value for the tangent loss was 115.7°C.  $E'$  is the storage elastic modulus at 155.7°C, i.e. 115.7°C + 40°C, and  $T$  is the absolute temperature (428.7 K) at 155.7°C. The value for  $\phi$  is 1. The value of  $\rho$  calculated by inserting these values into formula (1) was 3039 mmol/L. For Examples 21 to 28 and Comparative Examples 13 to 14 as well, the crosslinking densities of the cured photosensitive resin compositions were calculated using formula (1) above, according to the same method.

[Adhesion test]

[0108] The photosensitive elements of Examples 20 to 28 and Comparative Examples 13 to 14 were used for an adhesion test with a polycarbonate (PC) film as an optical disk substrate.

[0109] First, a heat roll at 110°C was used for lamination at a pressure of about 0.5 MPa (about 5 kgf/cm<sup>2</sup>) and a speed of 0.2 m/min, releasing the protective film of the photosensitive element while contacting the photosensitive resin composition layer with a PC film (film thickness: 70 to 100  $\mu$ m). This produced a three-layer structure comprising the PC film, photosensitive resin composition layer and PET film. The photosensitive resin composition layer was then

subjected to ultraviolet irradiation from the PET film side using a large-size UV irradiator (QRM-2317-F-00 by Oak Corp.) equipped with a high-pressure mercury vapor lamp, and then the PET film was released to obtain an 5 adhesion test sample. The adhesion test was conducted in the following manner, according to the method of JIS K-5400-8.5.3.

[0110] A cutter having a newly replaced blade was used to produce 40 mm-long nicks at the center of the 10 test sample, reaching to the PC film and crossing at angles of 30° from each other. Next, cellophane tape was attached above two crossing nicks with an adhered section length of 50 mm, and then a rubber eraser was used to rub out the air pockets for complete attachment 15 to the cured film. This was allowed to stand for 1 minute, and one edge of the cellophane tape was held while peeling in the vertical direction at one stroke. The condition of peeling at the X cut portion after peeling the cellophane tape was visually observed, and 20 evaluated on the following scale.

good: No peeling off

poor: Total peeling off

[0111] The results of evaluating the light transmittance, glass transition temperature (Tg), 25 moisture absorption, refractive index, birefringence and film thickness precision, as well as the results of

the environmental acceleration test, for Examples 5 to 8 and Comparative Example 2, are shown in Table 7. The results of evaluating the light transmittance,  $T_g$ , moisture absorption, refractive index, birefringence, 5 film thickness precision, crosslinking density and adhesion for Examples 20 to 23 and Comparative Example 13 are shown in Table 8. The results of evaluating the light transmittance, glass transition temperature, moisture absorption, refractive index, birefringence, 10 film thickness precision, crosslinking density and adhesion for Examples 24 to 28 and Comparative Example 14 are shown in Table 9.

[Table 7]

	Example 5	Example 6	Example 7	Example 8	Comp. Ex. 2
Light transmittance (%)	95	96	98	97	62
$T_g$ (°C)	91	101	100	116	65
Moisture absorption (%)	0.36	1	1	0.43	1.6
Refractive index	1.52	1.51	1.51	1.56	1.51
Birefringence (nm)	0.14	0.1	0.1	0.33	0.05
Film thickness precision	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
Environmental acceleration test	No deformation of pit shapes	Deformation of pit shapes			

[Table 8]

	Example 20	Example 21	Example 22	Example 23	Comp. Ex. 13
Light transmittance (%)	98	96	98	97	62
Tg (°C)	91	96	97	87	83
Moisture absorption (%)	0.85	0.86	1.07	0.90	1.6
Refractive index	1.52	1.51	1.51	1.51	1.51
Birefringence (nm)	0.14	0.08	0.1	0.33	0.05
Film thickness precision	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
Crosslinking density (mmol/L)	3039	2577	2810	1321	1027
Adhesion	good	good	good	good	poor

[Table 9]

	Example 24	Example 25	Example 26	Example 27	Example 28	Comp. Ex. 14
Light transmittance (%)	95	96	98	98	97	97
Tg (°C)	128	131	121	100	141	75
Moisture absorption (%)	0.36	1.0	1.0	1.0	0.43	0.90
Refractive index	1.52	1.51	1.51	1.51	1.56	1.56
Birefringence (nm)	0.14	0.10	0.10	0.34	0.33	0.33
Film thickness precision	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
Crosslinking density (mmol/L)	5495	5343	5124	5551	1835	971
Adhesion	good	good	good	good	good	poor

5 [0112] The light transmittances of the cured photosensitive resin compositions of Examples 5 to 8, Examples 20 to 23 and Examples 24 to 28 were 90% or greater for light with a wavelength of 800 nm, and they were confirmed to be useful as protective films for  
10 solar battery cells with excellent environmental resistance while minimizing reduction in energy efficiency.

**Industrial Applicability**

[113] As explained above, it is possible according to the present invention to provide a composition for formation of an optical disk spacer layer, which exhibits properties ordinarily required for a spacer layer, such as transparency with respect to the reading laser and a uniform film thickness, while also minimizing deformation of the recording layer due to thermal expansion or poor adhesion between the optical disk substrate and spacer layer.

## CLAIMS

1. A photosensitive resin composition for formation of a spacer layer in an optical disk comprising: two transparent substrates positioned 5 opposite each other; and a recording layer and spacer layer positioned between the opposing sides of the transparent substrates,

wherein the photosensitive resin composition comprises:

10 a binder polymer;

a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,

and has a glass transition temperature after 15 curing of 100 to 180°C.

2. A photosensitive resin composition for formation of a spacer layer in an optical disk comprising: two transparent substrates positioned opposite each other; and a recording layer and spacer 20 layer positioned between the opposing sides of the transparent substrates,

wherein the photosensitive resin composition comprises:

a binder polymer;

25 a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,  
and has a crosslinking density after curing of at  
least 1100 mmol/L, as calculated by the following  
formula (1):

5                    $\rho = E' / 3\phi RT$        (1)

wherein

$\rho$  is a crosslinking density;

10                   T is a temperature 40°C greater than a temperature  
at which a maximum value of the loss tangent is  
exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity  
with varying temperature;

15                   E' is a storage elastic modulus at the temperature  
T;

$\phi$  is a front coefficient; and

20                   R is the gas constant.

3. A photosensitive resin composition for  
formation of a spacer layer in an optical disk  
comprising: two transparent substrates positioned  
opposite each other; and a recording layer and spacer  
25                   layer positioned between the opposing sides of the  
transparent substrates,

wherein the photosensitive resin composition  
comprises:

a binder polymer;

25                   a photopolymerizable compound having an ethylenic  
unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,  
has a glass transition temperature after curing of  
100 to 180°C,  
and has a crosslinking density after curing of at  
5 least 1100 mmol/L, as calculated by the following  
formula (1):

$$\rho = E' / 3\varphi RT \quad (1)$$

wherein

$\rho$  is a crosslinking density;

10 T is a temperature 40°C greater than a temperature  
at which a maximum value of the loss tangent is  
exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity  
with varying temperature;

15 E' is a storage elastic modulus at the temperature  
T;

$\varphi$  is a front coefficient; and

R is the gas constant.

4. A photosensitive resin composition for  
formation of a spacer layer in an optical disk  
20 comprising: two transparent substrates positioned  
opposite each other; and a recording layer and spacer  
layer positioned between the opposing sides of the  
transparent substrates,

25 wherein the photosensitive resin composition  
comprises:  
a binder polymer;

a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,

and the binder polymer comprises an aromatic 5 polycarbonate.

5. A photosensitive resin composition according to claim 4,

wherein the glass transition temperature of the photosensitive resin composition after curing is 100 to 10 180°C.

6. A photosensitive resin composition according to claim 4,

wherein the crosslinking density of the photosensitive resin composition after curing is at 15 least 1100 mmol/L, as calculated by the following formula (1):

$$\rho = E' / 3\varphi RT \quad (1)$$

wherein

$\rho$  is a crosslinking density;

20  $T$  is a temperature 40°C greater than a temperature at which a maximum value of the loss tangent is exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity with varying temperature;

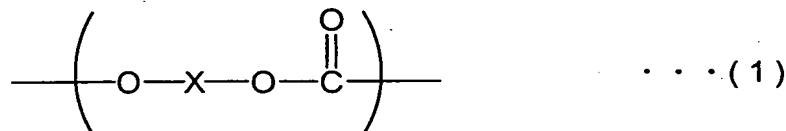
$E'$  is a storage elastic modulus at the temperature 25  $T$ ;

$\varphi$  is a front coefficient; and

R is the gas constant.

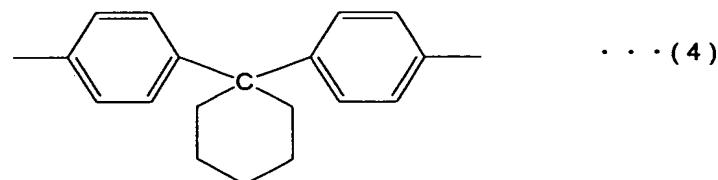
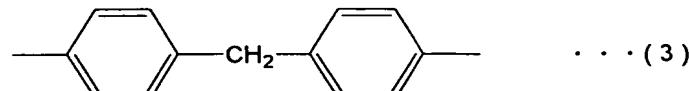
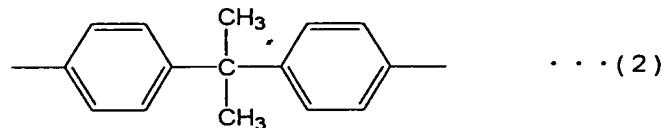
7. A photosensitive resin composition according to  
claim 4,

5 wherein the aromatic polycarbonate is a polymer  
including a repeating unit represented by the following  
general formula (1):



wherein

10 X represents a divalent group represented by  
formula (2) below, a divalent group represented by  
formula (3) below or a divalent group represented by  
formula (4) below.



15 8. A photosensitive resin composition according to  
claim 4,

wherein the weight-average molecular weight of the aromatic polycarbonate is 10,000 or greater.

9. A photosensitive resin composition for formation of a spacer layer in an optical disk  
5 comprising: two transparent substrates positioned opposite each other; and a recording layer and spacer layer positioned between the opposing sides of the transparent substrates,

wherein the photosensitive resin composition  
10 comprises:

a binder polymer;

a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,

15 and the binder polymer includes a polymer having an ethylenic unsaturated bond on a side chain.

10. A photosensitive resin composition according to claim 9,

wherein the glass transition temperature of the  
20 photosensitive resin composition after curing is 100 to 180°C.

11. A photosensitive resin composition according to claim 9,

wherein the crosslinking density of the  
25 photosensitive resin composition after curing is at least 1100 mmol/L, as calculated by the following

formula (1):

$$\rho = E' / 3\varphi RT \quad (1)$$

wherein

$\rho$  is a crosslinking density;

5 T is a temperature 40°C greater than a temperature at which a maximum value of the loss tangent is exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity with varying temperature;

10 E' is a storage elastic modulus at the temperature T;

$\varphi$  is a front coefficient; and

R is the gas constant.

12. A photosensitive resin composition according to claim 9,

15 wherein the polymer having an ethylenic unsaturated bond on a side chain is a polymer obtained by reacting a carboxyl group-containing polymer with at least one monomer selected from the group consisting of: a hydroxyl monomer having an ethylenic unsaturated bond and a hydroxyl group; and a glycidyl monomer having an ethylenic unsaturated bond and a glycidyl group.

20

13. A photosensitive resin composition according to claim 12,

25 wherein the carboxyl group-containing polymer is a copolymer of a carboxyl group-containing carboxyl

monomer and a monomer which copolymerize with the carboxyl monomer.

14. A photosensitive resin composition according to claim 12,

5 wherein the carboxyl group-containing polymer is a polymer obtained by condensation of a phenoxy resin with a polybasic acid compound.

15. A photosensitive resin composition according to claim 12,

10 wherein the carboxyl group-containing polymer is a polymer obtained by condensation of a hydroxyl polymer including as a monomer unit a hydroxyl monomer having an ethylenic unsaturated bond and a hydroxyl group, with a polybasic acid compound.

15. A photosensitive resin composition according to claim 9,

wherein the polymer having an ethylenic unsaturated bond on a side chain is a polymer obtained by reacting a hydroxyl group-containing polymer with at 20 least one monomer selected from the group consisting of: a glycidyl monomer having an ethylenic unsaturated bond and a glycidyl group; and an isocyanate monomer having an ethylenic unsaturated bond and an isocyanate group.

25 17. A photosensitive resin composition according to claim 16,

wherein the hydroxyl group-containing polymer is a phenoxy resin.

18. A photosensitive resin composition according to claim 16,

5 wherein the hydroxyl group-containing polymer is a copolymer of a hydroxyl monomer having an ethylenic unsaturated bond and a hydroxyl group and a copolymerizable monomer which copolymerize with the hydroxyl monomer.

10 19. A photosensitive resin composition according to claim 13,

wherein the carboxyl monomer is a (meth)acrylic acid.

15 20. A photosensitive resin composition according to claim 13 or 18,

wherein the copolymerizable monomer is a (meth)acrylic acid ester.

21. A photosensitive resin composition according to claim 20,

20 wherein the (meth)acrylic acid ester is at least one kind of (meth)acrylic acid ester selected from the group consisting of: a (meth)acrylic acid alkyl ester; a (meth)acrylic acid cycloalkyl ester; and a (meth)acrylic acid cycloalkenyl ester.

25 22. A photosensitive resin composition according to claim 12, 15 or 18,

wherein the hydroxyl monomer is a (meth)acrylic acid hydroxyalkyl ester.

23. A photosensitive resin composition according to claim 12 or 16,

5 wherein the glycidyl monomer is a glycidyl (meth)acrylate.

24. A photosensitive resin composition according to claim 16,

10 wherein the isocyanate monomer is an alkyl (meth)acrylate isocyanate.

25. A photosensitive resin composition according to any one of claims 1, 2, 3, 4 or 9,

15 wherein the content of the photopolymerization initiator is 0.1 to 20 parts by weight with respect to 100 parts by weight as the total of 30 to 90 parts by weight of the binder polymer and 70 to 10 parts by weight of the photopolymerizable compound.

26. A photosensitive element comprising:

a support; and

20 a photosensitive resin composition layer composed of a photosensitive resin composition according to any one of claims 1, 2, 3, 4 or 9 formed on the support.

27. A photosensitive element according to claim 26,

25 wherein the moisture absorption of the photosensitive resin composition layer after curing is no greater than 2%.

28. A photosensitive element according to claim 26,  
wherein the light transmittance of the  
photosensitive resin composition layer after curing is  
85% or greater.

5 29. A photosensitive element according to claim 26,  
wherein the film thickness precision of the  
photosensitive resin composition layer is  $\pm 2 \mu\text{m}$ .

10 30. A photosensitive resin composition for  
formation of a transparent protective film or a spacer  
layer,

wherein the photosensitive resin composition  
comprises:

a binder polymer;

15 a photopolymerizable compound with an ethylenic  
unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,

and has a glass transition temperature after  
curing of 100 to 180°C.

20 31. A photosensitive resin composition for  
formation of a transparent protective film or a spacer  
layer,

wherein the photosensitive resin composition  
comprises:

a binder polymer;

25 a photopolymerizable compound having an ethylenic  
unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,  
and has a crosslinking density after curing of at  
least 1100 mmol/L, as calculated by the following  
formula (1):

5                    $\rho = E' / 3\phi RT$            (1)

wherein

$\rho$  is a crosslinking density;

10                   T is a temperature 40°C greater than a temperature  
at which a maximum value of the loss tangent is  
exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity  
with varying temperature;

15                   E' is a storage elastic modulus at the temperature  
T;

φ is a front coefficient; and

20                   R is the gas constant.

32. A photosensitive resin composition for  
formation of a transparent protective film or a spacer  
layer,

25                   wherein the photosensitive resin composition  
comprises:

                  a binder polymer;

                  a photopolymerizable compound having an ethylenic  
unsaturated bond; and

                  a photopolymerization initiator,

25                   has a glass transition temperature after curing of  
100 to 180°C,

and has a crosslinking density after curing of at least 1100 mmol/L, as calculated by the following formula (1):

$$\rho = E' / 3\varphi RT \quad (1)$$

5                   wherein

ρ is a crosslinking density;

T is a temperature 40°C greater than a temperature at which a maximum value of the loss tangent is exhibited when measuring the dynamic viscoelasticity 10 with varying temperature;

E' is a storage elastic modulus at the temperature T;

φ is a front coefficient; and

R is the gas constant.

15               33. A photosensitive resin composition used for formation of a protective film or spacer layer,

wherein the photosensitive resin composition comprises:

a binder polymer;

20               a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and

a photopolymerization initiator,

and the binder polymer comprises an aromatic polycarbonate.

25               34. A photosensitive resin composition used for formation of a protective film or spacer layer,

wherein the photosensitive resin composition comprises:

a binder polymer;

5 a photopolymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; and

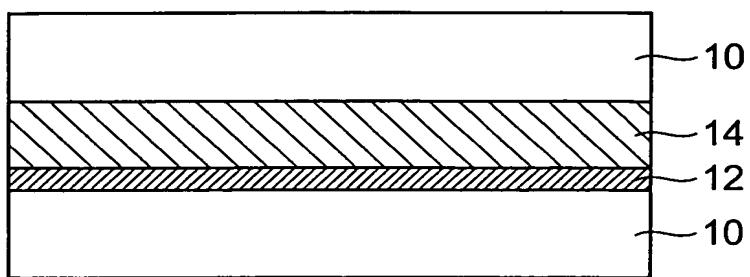
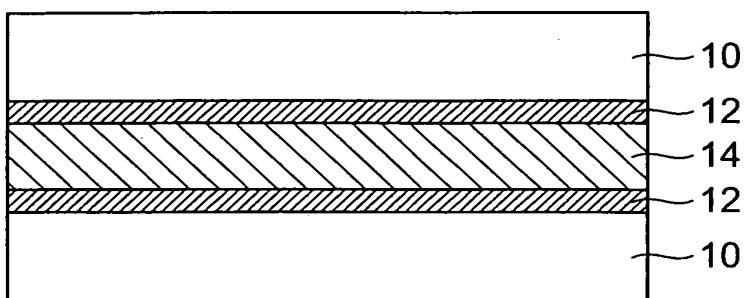
a photopolymerization initiator,

and the binder polymer includes a polymer having an ethylenic unsaturated bond on a side chain.

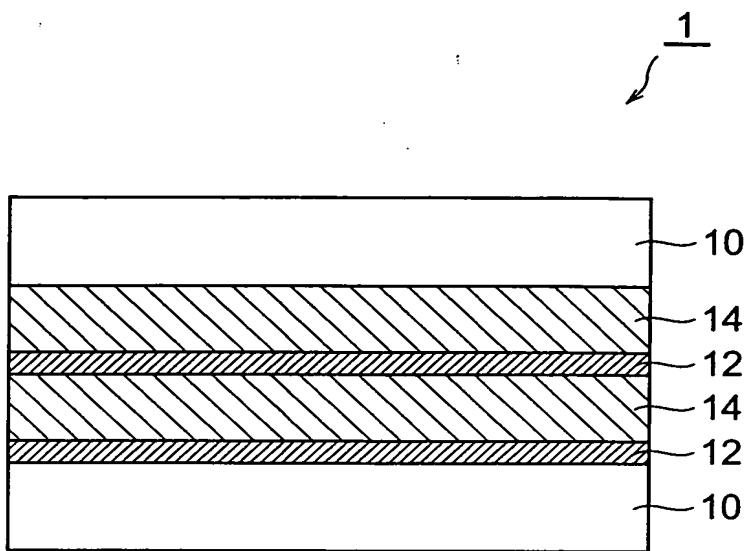
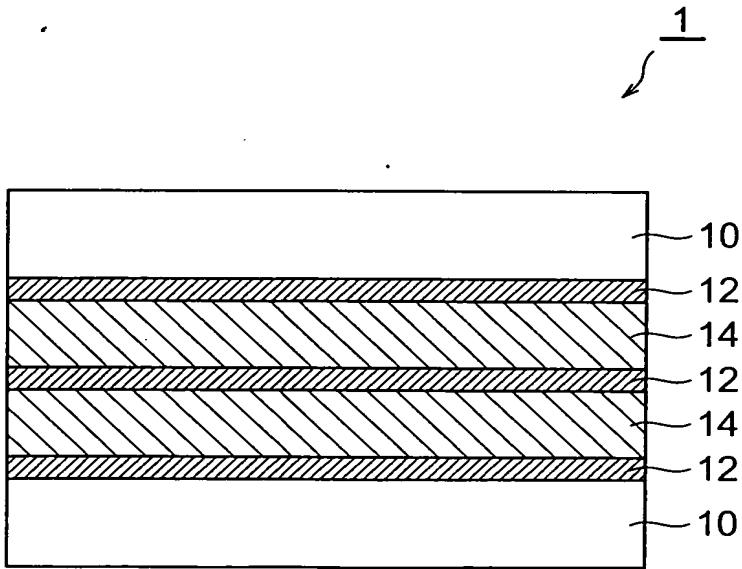
**ABSTRACT**

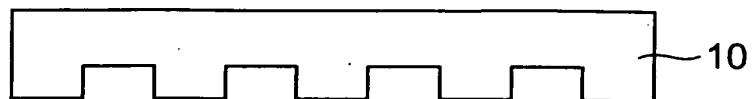
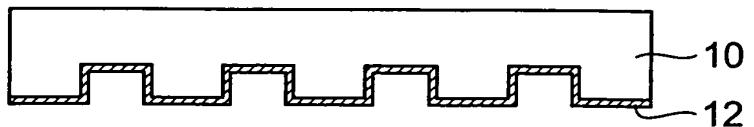
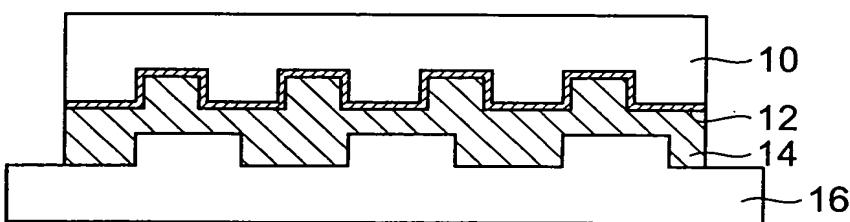
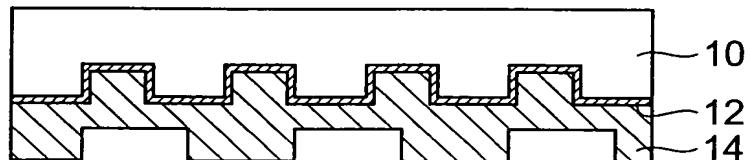
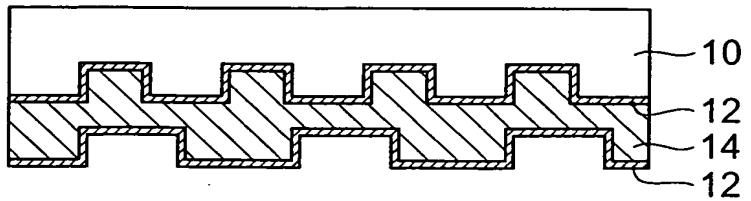
A photosensitive resin composition for formation of a spacer layer in an optical disk comprising: two transparent substrates positioned opposite each other; 5 and a recording layer and spacer layer positioned between the opposing sides of the transparent substrates, wherein the photosensitive resin composition comprises: a binder polymer; a photopolymerizable compound having an ethylenic 10 unsaturated bond; and a photopolymerization initiator, and has a glass transition temperature after curing of 100 to 180°C.

1/5

**Fig.1**1**Fig.2**1

2/5

**Fig.3****Fig.4**

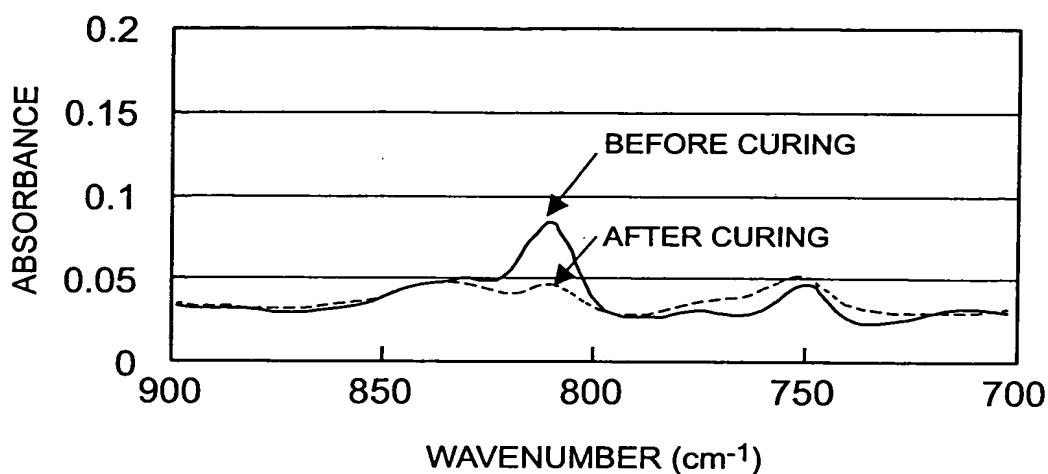
**Fig.5A****Fig.5B****Fig.5C****Fig.5D****Fig.5E**

10/519987

FP03-0178-00

4/5

**Fig. 6**



5/5

**Fig.7**